

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

Departamento de Petrología y Geoquímica



TESIS DOCTORAL

La diagénesis de los espeleotemas de las Cuevas de Castañar, Cáceres y
Basajaún, Navarra

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Rebeca Martín García

Directora

Ana M. Alonso Zarza

Madrid, 2013



Departamento de Petrología y Geoquímica
Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

TESIS DOCTORAL

La diagénesis de los espeleotemas de las
Cuevas de Castañar, Cáceres y Basajaún Etxea, Navarra
Implicaciones para el estudio del registro paleoclimático



Rebeca Martín García



Instituto de Geociencias
CSIC · UCM



Departamento de Petrología y Geoquímica
Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

TESIS DOCTORAL

La diagénesis de los espeleotemas de las Cuevas de Castañar, Cáceres y Basajaún Etxea, Navarra. Implicaciones para el estudio del registro paleoclimático

Rebeca Martín García

Madrid, Septiembre de 2012



Instituto de Geociencias
CSIC · UCM



Departamento de Petrología y Geoquímica
Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

La diagénesis de los espeleotemas de las Cuevas de Castañar, Cáceres y Basajaún Etxea, Navarra. Implicaciones para el estudio del registro paleoclimático

Memoria presentada para optar al Grado de
Doctora en Geología por Rebeca Martín García

Madrid, Septiembre de 2012

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Petrología y Geoquímica de la Universidad Complutense de Madrid y en el Instituto de Geociencias del CSIC bajo la dirección de Ana M. Alonso Zarza, Catedrática de Petrología de la Universidad Complutense de Madrid.

VºBº

Rebeca Martín García

Dra. Ana M. Alonso Zarza

Agradecimientos

Hacer una tesis doctoral no es fácil. Desde el punto de vista personal, lo mejor es que durante los años que dura la tortura, son muchas las personas maravillosas que entran a formar parte de tu vida. Por ellas y por las que ya estaban van estos agradecimientos. Pido disculpas desde ya a aquellos que deberían estar en esta lista y no aparecen, perdonad mi mala memoria.

En primer lugar quiero agradecer a la Dra. Ana Alonso su inestimable ayuda y apoyo durante estos años. Siempre ha estado disponible y de buen ánimo para atender cualquiera de mis dudas. Su contagioso buen humor, su forma de ver la vida y sus buenos consejos en todos los ámbitos hacen que todo parezca más fácil, incluso hacer cerámica. Muchas gracias.O.

Quiero agradecer al Departamento de Petrología y Geoquímica de la Universidad Complutense de Madrid, así como al Instituto de Geociencias del CSIC la oportunidad de trabajo y los recursos que han puesto a mi disposición durante estos años. Gracias a todas las personas que trabajan en el departamento por haberme hecho sentir a gusto trabajando aquí. Gracias especialmente a Jose Andrés, Fale y Bea.

Los habitantes del taller también tienen un hueco en mis recuerdos. La buena disposición de Marian, Carmen y Pedro para la preparación de las muestras es inestimable. Sin ellos terminar este trabajo hubiera sido imposible.

Gracias al personal del Centro de Microscopía Luis Brú y del CAI de Geológicas por su inestimable ayuda en los trabajos de laboratorio. Gracias a Eugenio, Alfonso, Alfredo, Paco y Xabi por las horas que hemos pasado trabajando juntos y por su amabilidad.

A la Dra. Andreita le agradezco las risas y las lágrimas que nos hemos echado en los buenos y en los malos momentos. Sin ella me habría aburrido infinitamente en los congresos, reuniones de departamento y viajes al campo. Todas las anécdotas que hemos creado estos años se las contaré a mis nietos (bueno, todas mejor no...). Muchas gracias y muchas risas.

Al resto del equipo, Inma Gil, Alfonso Meléndez, Jose Luis Pérez, Álvaro Rodríguez, Pepa Herrero y Ana Valdeolmillos gracias por vuestro tiempo y por los diferentes puntos de vista. Durante estos años he aprendido muchísimo con vosotros.

A Ana Blázquez, la monitora de la cueva, muchas gracias por su compañía y los buenos momentos que pasamos cada vez que vamos a Castañar, y por cuidar la cueva con tanto cariño, ella es la que mejor la conoce y sus preguntas y observaciones han sido fundamentales para el desarrollo del trabajo. Pedro Muñoz y Esperanza Martínez, geólogos de la Junta de Extremadura, han aportado una gran ayuda a la realización de esta tesis.

A Esteban Faci, Tebi, muchas gracias por darme la oportunidad de trabajar en una cueva tan bonita como es Basajún Etxea y por estar dispuesto a ir en cualquier momento. Gracias también por los megadesayunos navarros en Lanz y por enseñarme los mejores bares de Pamplona y Zaragoza.

A Ángel la Iglesia, Maribel Benito, Maricarmen Cabrera y Angelina Bustillo les quiero agradecer sus consejos y enseñanzas en temas en los que estaba completamente pez, y de los que ahora al menos me entero.

Gracias a Clemente Recio por compartir sus conocimientos sobre isótopos estables y el buen trato que recibí durante las dos semanas que pasé en la Universidad de Salamanca.

During my 4 months stay in the Department of Environmental Sciences of the University of Newcastle, Australia, I was given the opportunity to work with Dr. Silvia Frisia, Dr. Andrea Borsato and Dr. Russell Drysdale, all of them impressive scientists and better persons. I deeply thank them all that I learned during those months and all the places I visited in amazing Australia.

In Heidelberg, Germany, I spent 4 months working in the Institute of Environmental Physics (Institut für Umweltphysik) of the University of Heidelberg. I want to thank Prof. Augusto Mangini, Dr. Andrea Schröder-Ritzrau and Dr. Jens Fohlmeister for their help with my work and for making my visit productive. I also want to thank Thomas Ludwig for his patience during my SIMS analyses and for his German History lessons. To Liz and Erika thanks for the falafel nights, we will meet again somewhere in the world.

I am very grateful to Bojan Otoničar, Adrian Immenhauser and Andrea Schröder-Ritzrau for the revision of the manuscript and their helpful comments, which have definitely improved this work. Gracias también a Belén Muñoz y un revisor anónimo sus comentarios y buenas ideas.

Alicia, Silvia y Macamen, compañeras becarias y amigas, han sido un apoyo inestimable durante estos años. Ni el despacho ni mi vida habrían sido lo mismo sin vosotras. Guapas. A Cris, Miguel, Kike, Inma, Álvaro, Ángela, Jose, Laura Domingo, Dani, Carlos, Ángela, Emilio... muchas gracias por todos los momentos que hemos pasado y que pasaremos juntos.

A mis compis del Club Abismo por enseñarme que las cuevas son más que ciencia. Por enseñarme lo que es un maillón, a poner un spit y tantas otras cosas. Gracias a Paco, Nacho, Juancar, Luis, Miguel, Ángel, Javi, Manu, Toño, Isma, Dani, Diana, Sira, Jesús... y todos los demás, es que somos muchos y tengo un espacio limitado. No creo que haya en el mundo un club con mejores personas por metro cuadrado.

A mis amigos, gracias por estar ahí siempre, no matter what, no matter when. Gracias a Laura, Alberto, María, Eusebio, Mar, Belén, Jose, Pierre Naynalga, Teresilla e Hildegard. A mis profes y compañeros de la Escuela de Música y del Centro Cultural de Rivas muchas gracias también por darle un respiro a mi cabeza. Gracias a Pablo, Juan, Sebas, Fer y Mariiita.

Muchas gracias a Juampe por su apoyo incondicional todos estos años. Sin su ayuda y sus ánimos habría abandonado hace mucho.

A mis tíos y primos les agradezco el interés que siempre muestran por mi trabajo.

A mis padres les agradezco todo. Suya es esta tesis.

Este trabajo ha sido realizado durante el disfrute de una beca/contrato JAEPredoc del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. La investigación no podría haberse llevado a cabo sin el apoyo económico de los proyectos CGL2005-05953-C02-02 del Ministerio de Educación y Ciencia, CGL-2008-05584-C02-02 y CGL-2011-27826-C02-01 del Ministerior de Ciencia e Innovación y CM-910404 de la Universidad Complutense de Madrid-Comunidad Autónoma de Madrid. La Junta de Extremadura a través de fondos FEOGA-ORIENTACION-FEDER y la Dirección General de Obras Públicas, Transportes y Comunicaciones del Gobierno de Navarra también han contribuido a esta investigación.

"Cuando bajamos al oscuro abismo, las viejas se persignaron y murmuraron entre Padre Nuestros: No hay duda de que ustedes, respetables caballeros, serán capaces de bajar pero nunca volverán a subir".

- Édouard Alfred Martel. Les abîmés (1894)

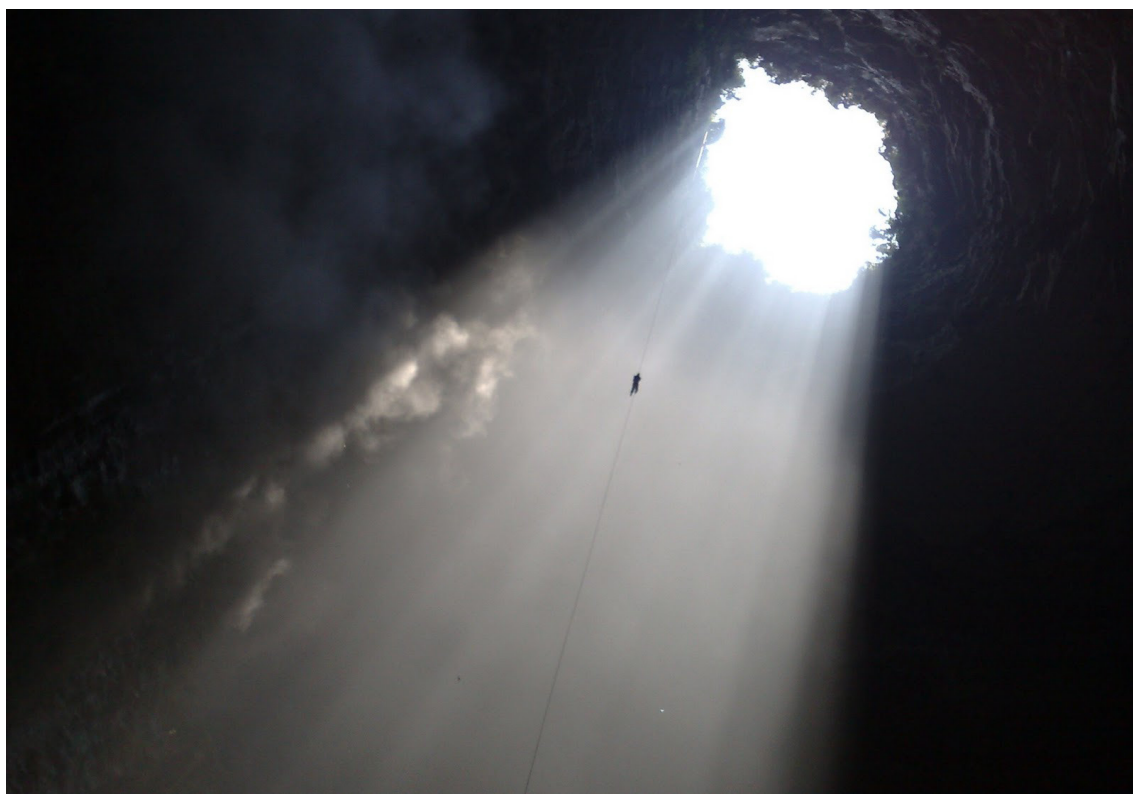


Foto: El Sótano de las Golondrinas, México.

A mis padres

Índice

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos	4
1. INTRODUCTION AND AIMS	5
1.1. Introduction	5
1.2. Aims	7
2. ANTECEDENTES	9
2.1. Minerales carbonáticos en cuevas	9
2.1.1. Estructura y composición de la calcita	10
2.1.2. Estructura y composición del aragonito	11
2.1.3. El aragonito en cuevas	12
2.2. El estudio de cuevas y espeleotemas	13
2.3. Primeros estudios petrológicos en espeleotemas	15
2.4. Procesos diagenéticos en espeleotemas	16
2.4.1. Introducción	16
2.4.2. Micritización	17
2.4.3. Neomorfismo	18
2.4.4. Cementación	20



2.5. Uso de los espeleotemas en estudios paleoclimáticos	21
3. METODOLOGÍA	23
3.1. Trabajo bibliográfico	23
3.2. Trabajo de campo	24
3.2.1. Muestreo	24
3.3. Trabajo de laboratorio	25
3.3.1. Estudio mediante lupa binocular	25
3.3.2. Estudio petrográfico convencional	25
3.3.3. Estudio de Difracción de Rayos X	26
3.3.4. Estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido	26
3.3.5. Estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Catodoluminiscencia	27
3.3.6. Estudio mediante Microsonda de Electrones	27
3.3.7. Dataciones	28
3.3.8. Análisis Isotópicos en carbonatos	28
3.3.9. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)	29
4. ZONAS DE ESTUDIO	31
4.1. Introducción	32
4.2. Cueva de Castañar, Cáceres	32
4.2.1. Contexto geográfico	32
4.2.2. Contexto geológico	33
4.2.3. Características generales de la Cueva de Castañar	36
4.2.3.1. Introducción	36
4.2.3.2. Ana M. Alonso-Zarza, Andrea Martín-Pérez, Rebeca Martín-García, Inma Gil-Peña, Alfonso Meléndez, Esperanza Martínez-Flores, John Hellstrom, y Pedro Muñoz-Barco (2011). Structural and host rock controls on the distribution, morphology and mineralogy of speleothems in the Castañar Cave (Spain). Geological Magazine, 148: 211-225.	37

4.2.3.3. Conclusiones parciales

4.3. Cueva de Basajaún Etxea, Navarra	56
4.3.1. Contexto geográfico	56
4.3.2. Contexto geológico	56
4.3.3. Características generales de la Cueva de Basajaún Etxea	59

5. DIAGÉNESIS EN ESPELEOTEMAS

5.1. Introducción	63
--------------------------	-----------

5.2. Diagénesis en los espeleotemas de la Cueva de Castañar	65
--	-----------

5.2.1. Pérdida de la textura y señales geoquímicas primarias por diagénesis	65
5.2.1.1. Introducción	65
5.2.1.2. Rebeca Martín-García, Ana M. Alonso-Zarza, Andrea Martín-Pérez, (2009). Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: Evidences from Castañar Cave, Spain. <i>Sedimentary Geology</i> , 221, 141–149.	65
5.2.1.3. Conclusiones parciales	76
5.2.2. Meteorización de la roca caja y corrosión de los espeleotemas de la Cueva de Castañar	77
5.2.2.1. Introducción	77
5.2.2.2. Rebeca Martín-García, Andrea Martín-Pérez, Ana M. Alonso-Zarza, (2011). Weathering of host rock and corrosion over speleothems in Castañar cave, Spain: an example of a complex meteoric environment. <i>Carbonates and Evaporites</i> , 26, 83–94.	78
5.2.2.3. Conclusiones parciales	91
5.2.3. Transformación aragonito-calcita	92
5.2.4. Geoquímica elemental	94
5.2.5. Geoquímica isotópica	100

5.3. Diagénesis de una bandera de la Cueva de Castañar	108
---	------------

5.3.1. Diagénesis de una bandera de la Cueva de Castañar: de la disolución a la dolomitización	108
--	-----

5.3.1.1. Introducción	108
5.3.1.2. Andrea Martín-Pérez, Rebeca Martín-García, Ana M. Alonso-Zarza, (2012). Diagenesis of a drapery speleothem from Castañar Cave: from dissolution to dolomitization. International Journal of Speleology, 42, 251-266.	109
5.3.1.3. Conclusiones parciales	127
5.4. La Cueva de Basajaún Etxea	128
5.4.1. Micritización	128
5.4.2. Transformación aragonito-calcita	130
5.4.3. Geoquímica elemental	132
5.4.4. Geoquímica isotópica	138
5.5. Interpretación y discusión	139
5.5.1. Espeleotemas originales	139
5.5.2. Espeleotemas micritizados	141
5.5.3. Transformación de aragonito a calcita	142
5.5.4. El color en los espeleotemas de la Cueva de Basajaún Etxea	144
6. LA EDAD DE LOS ESPELEOTEMAS. PROBLEMAS ASOCIADOS	147
6.1. Introducción	147
6.2. Dataciones de los espeleotemas de La Cueva de Castañar	149
6.2.1. Distribución de las edades en el Cuaternario	153
6.3. Tasas de crecimiento y transformación de los espeleotemas	156
6.3.1. Interpretación y discusión de las tasas de crecimiento y transformación	159
6.4. Dataciones Anómalas	160
6.4.1. El caso de COR-2	160
6.4.2. Interpretación y discusión de la anomalía de COR-2	161
6.4.3. El caso de BLA-4	162
6.4.4. Interpretación y discusión de la anomalía de BLA-4	163
6.5. Síntesis de los resultados obtenidos a partir de las dataciones	164

7. CONCLUSIONES	165
7.1. Conclusiones	165
7.2. Importancia de los resultados obtenidos	170
7.3. Futuros estudios	171
7. CONCLUSIONS	173
7.1. Conclusions	173
7.2. Relevance of the results	177
7.3. Future studies	178
8. BIBLIOGRAFÍA	179



Introducción y objetivos

1.1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia las cuevas han tenido un gran interés para el ser humano. Este interés ha ido cambiando con el tiempo, pasando de utilizarse como meros refugios a tener un valor científico incalculable. A principios del siglo XX, algunos geólogos empezaron a interesarse por los procesos de formación de las cuevas. En las pasadas décadas, los estudios geológicos en cuevas han sufrido una gran expansión. Ya no son consideradas *rarezas* que deben ser explicadas.

Las cuevas son almacenes de información de todo tipo, los sedimentos clásticos que se encuentran en el interior, así como los espeleotemas, nos dan información de las condiciones climáticas e hidrogeológicas pasadas. La propia morfología de las cuevas nos puede ayudar a comprender el comportamiento y evolución de los sistemas hidrológicos y la evolución del paisaje en el que se desarrollan.

Los espeleotemas son depósitos minerales formados en cuevas por procesos de disolución-precipitación. En el 95% de los casos, la mineralogía de los espeleotemas es de naturaleza carbonática (Onac, 2005), por ello, los espeleotemas, como cualquier otro carbonato, sufren procesos de alteración y transformación diagenética tales como neomorfismo, micritización, disolución, cementación y dolomitización. Estos procesos alteran los rasgos texturales, mineralógicos y geoquímicos iniciales.

A pesar de que las cuevas son sistemas muy conocidos y han sido objeto de numerosos estudios, sólo de forma muy puntual se ha trabajado en el estudio de

los procesos diagenéticos que afectan a sus espeleotemas (Frisia *et al.*, 2002; Woo y Choi, 2006). Abordar este tema es fundamental para poder caracterizar los cambios composicionales y texturales que se producen en los espeleotemas.

Estos datos nos permitirán saber, en primer lugar, en qué condiciones se producen y cuánto tiempo tardan en producirse estos procesos. Esto es importante para distinguir los procesos naturales de los antrópicos y, dado que modifican el aspecto de las formaciones de espeleotemas, poder planear estrategias de conservación, especialmente en cuevas turísticas (Hoyos *et al.*, 1997; Sánchez-Moral *et al.*, 1999).

El conocimiento detallado de la petrografía y geoquímica de los espeleotemas permitirá llevar a cabo los estudios paleoclimáticos con mayor precisión, evitando seleccionar las zonas en las que hayan ocurrido procesos diagenéticos. Además, algunos de estos procesos, como la inversión aragonito-calcita, aunque mayoritariamente son debidas a factores termodinámicos, especialmente en las cuevas cuya roca caja sea dolomítica, pueden estar propiciados por cambios en las condiciones climáticas y actuar como *proxies* climáticos (Wassenburg *et al.* 2012). Dado que muchos de estos procesos están ocurriendo hoy en día o son muy recientes, la observación y comprensión de los mecanismos que los producen puede ayudar a entender estos mismos procesos en sistemas antiguos, en los que en algunas ocasiones los procesos se enmascaran unos a otros.

La Tesis Doctoral que aquí se propone se centra en el estudio de formaciones de espeleotemas, fundamentalmente aragoníticos, y de los procesos diagenéticos que los afectan. Para ello nos hemos centrado en dos cuevas, en primer lugar en la Cueva de Castañar, situada en Cáceres, que constituye un paraje único desde el punto de vista geológico debido a que se desarrolla en los materiales del Grupo Ibor (Neoproterozoico) en los que los niveles de carbonato no son muy abundantes. Es una cueva subhorizontal que no llega a 2 km de desarrollo. Y, en segundo lugar, en la Cueva de Basajaún Etxea, en Navarra. Esta cueva está encajada en areniscas y pizarras paleozoicas con intercalaciones de dolomías cristalinas. Algunos de los espeleotemas presentan colores variados.

La presente Tesis incluye tres artículos en los que soy primera o segunda autora. Los tres artículos están directamente relacionados con el tema de la Tesis, pues en los tres se analizan los procesos diagenéticos y sus resultados en los espeleotemas de la Cueva de Castañar. Estos tres artículos se han publicado en las revistas del SCI: *Sedimentary Geology*, *Carbonates and Evaporites* e *International Journal of Speleology*.

El primero de los artículos (Martín-García *et al.*, 2009), se centra en la micritización e inversión de los espeleotemas y en los cambios geoquímicos que estas conllevan. En el segundo de los artículos (Martín-García *et al.*, 2011) se centra en los procesos de alteración y diagénesis (corrosión/micritización), tanto en los espeleotemas como en la roca de caja. Por último, en el trabajo más reciente (Martín-Pérez *et al.*, 2012) se analiza un espeleotema concreto (una bandera) que está afectada por todos los procesos diagénéticos que se observan en la cueva, incluyendo la dolomitización. Además de estos tres artículos, se incluye un artículo que contextualiza la cueva y que da una visión amplia sobre sus espeleotemas (Alonso-Zarza *et al.*, 2011).

A lo largo de la realización de esta Tesis se han obtenido muchos otros resultados, que aún no se han podido presentar como artículos. Por ello, se incluyen otros capítulos sobre temas como: la diagénesis y el color de los espeleotemas de la Cueva de Basajaún Etxea, dataciones y sus anomalías, y un desarrollo más exhaustivo del proceso diagenético de inversión y sus rasgos.

1.2. OBJETIVOS

Los espeleotemas estudiados han permitido llevar a cabo un estudio detallado de los distintos procesos diagenéticos que tienen lugar en ambiente meteórico vadoso. Por ello, el objetivo principal del presente trabajo es conocer cómo y por qué se producen estos procesos y las condiciones físico-químicas que los favorecen, así como los cambios mineralógicos, texturales y geoquímicos a los que dan lugar.

Para cumplir este objetivo, se cubrirán los siguientes objetivos parciales:

1. La caracterización petrológica y geoquímica de los espeleotemas estudiados. Así mismo, aunque de forma provisional, se intentará dar una idea de las posibles tasas de crecimiento de los mismos.
2. El análisis y caracterización petrográfica de los procesos diagenéticos que afectan a los espeleotemas. Los principales procesos que se estudiarán son: inversión, micritización, disolución y cementación. En la Cueva de Castañar el proceso de dolomitización es bastante común, su estudio detallado ha sido llevado a cabo por Martín Pérez (2012). Se intentarán analizar los mecanismos y condiciones que causan estos procesos, establecer su secuencia relativa, y, cuando sea posible, determinar su duración aproximada, y la posible determinación de la influencia antrópica sobre ellos.
3. Caracterizar las señales geoquímicas (elementos menores e isótopos estables) que estos procesos dejan en los espeleotemas y las implicaciones que pueden tener en los estudios paleoclimáticos.
4. Datar algunos de estos espeleotemas para conocer las etapas de máxima generación de espeleotemas en la cueva, aproximando la tasa de crecimiento de los mismos y discutir las causas por las que en algunos casos las edades obtenidas son incoherentes.

Con todo ello se pretende ofrecer algunos criterios que permitan abordar los estudios paleoambientales a partir de espeleotemas con mayor precisión.

Introduction and aims

1.1. INTRODUCTION

Throughout history, caves have been of great interest to humans. This interest has changed over time, from being used as mere shelters to have incalculable scientific value. In the early twentieth century, some geologists became interested in the processes of formation of the caves. In past decades, geological studies in caves have undergone a major expansion. They are no longer considered *rarities* that must be explained.

The caves are archives of information of all types, the clastic sediments that are found inside them as well as the speleothems, give us information on past climate and hidrogeological conditions. The morphology of the cave itself can help us understand the behavior and evolution of the hydrological systems and the evolution of the landscape in which they develop.

The speleothems are mineral deposits formed in caves by dissolution-precipitation. In 95% of the cases, the mineralogy of the speleothems is carbonate (Onac, 2005), therefore, the speleothems, like any other carbonate, undergo diagenetic processes such as neomorphism, micritization, dissolution, cementation and dolomitization. These processes alter the textural, mineralogical and geochemical initial features.

Although caves are well known systems and have been the subject of numerous studies, only a few have adressed the issue of the diagenetic processes that affect their speleothems (Frisia *et al.*, 2002; Woo y Choi, 2006). The study of these

processes is crucial to characterize the compositional and textural changes that they undergo.

These data allow us to know, first, under what conditions they occur and how long does the transformation takes. This is important to distinguish natural and anthropogenic processes, given that they modify the appearance of speleothems formations and to plan conservation strategies, especially in touristic caves (Hoyos *et al.*, 1997; Sánchez-Moral *et al.*, 1999).

A detailed knowledge of the petrography and geochemistry of speleothems will help to perform paleoclimatic studies more accurately avoiding the areas in which the diagenetic processes have occurred. In addition, some of these processes, such as aragonite-to-calcite transformation, which are mainly driven by thermodynamic factors, specially in caves with a dolomitic host rocks, may be affected by climatic factors and thus be climate proxies (Wassenburg *et al.*, 2012).

Since many of these processes are occurring now or are very recent, the observation and understanding of the mechanisms that produce them can help to the interpret correctly these same processes in ancient systems, where sometimes they mask each other.

This Thesis focuses on the study of aragonitic speleothem formations and the diagenetic processes that affect them. To do this two caves have been studied, the first one is Castañar Cave, located in Cáceres, which is a unique example from the geological point of view because it takes place in materials of the Ibor Group (Neoproterozoic) in which carbonate levels are not very abundant. The second one is Basajaún Etxea Cave, in Navarra. This cave is embedded in Paleozoic sandstones and shales with interbedded dolomites, and in some cases magnesites. Some of the speleothems from this cave have varied colors.

1.2. AIMS

The speleothems studied allowed to perform a detailed study of the various diagenetic processes that take place in meteoric vadose environment. Therefore, the main aim of this study was to determine how and why these processes occur and the physico-chemical conditions that favour them, as well as the mineralogical, textural and geochemical changes that are produced.

To achieve this objective, the following sub-objectives will be covered:

1. The petrological and geochemical characterization of the speleothems studied and to obtain the growth rates of the speleothems.
2. The petrographic analysis and characterization of the diagenetic processes affecting speleothems. The main processes to be studied are: neomorphism, micritization, dissolution and cementation. In Castañar Cave, the dolomitization process is quite common, a detailed study has been carried out by Martín Pérez (2012). To attempt to analyze the mechanisms and conditions that cause these processes, to establish their relative sequence, and, where possible, to determine the approximate duration of these processes. The determination of the human influence on them will also be discussed.
3. To characterize the geochemical signals (trace elements and stable isotopes) that these processes leave in the speleothems and the implications they may have on paleoclimatic studies.
4. To date some of these speleothems to know the stages of maximum generation in the cave, to provide an idea of the growth rate of these and to discuss the reasons why in some cases the ages obtained are inconsistent.

With all this data it is intended to provide some criteria to manage paleoenvironmental studies from speleothems more accurately.

Antecedentes

2.1. MINERALES CARBONÁTICOS EN CUEVAS

Los minerales encontrados en cuevas son muy variados. Se han descrito alrededor de 275 especies (Hill y Forti, 1997) de las cuales 27 son carbonatos. En el 95% de los casos se encuentran solo 2 de estos 27 carbonatos, aragonito y calcita (Onac, 2005). Los espeleotemas de las Cuevas de Castañar y Basajaún Etxea están formados por carbonatos, en su mayoría por aragonito, calcita o ambos. En la Cueva de Castañar se encuentran, además, espeleotemas formados por carbonatos magnésicos, como huntita ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Martín Pérez, 2012).

El aragonito y la calcita son polimorfos del carbonato cálcico, CaCO_3 . Ambos presentan la misma composición pero diferente estructura cristalina.

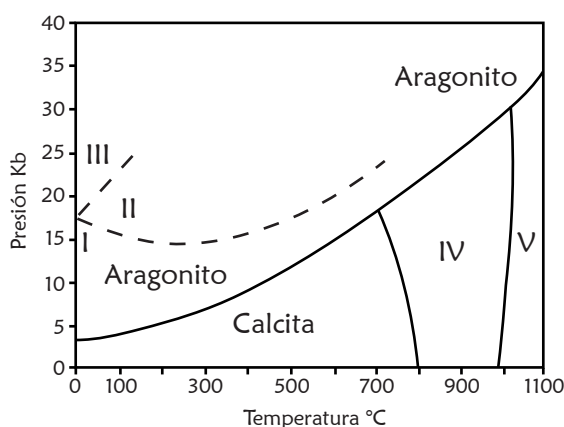


Fig. 2.1. Campos de estabilidad de los polimorfos del CaCO_3 . Los polimorfos I-III son metaestables. Modificado de Tucker y Wright (2008).

La calcita es estable a las presiones de la superficie, mientras que el aragonito es el polimorfo estable a altas presiones (Fig. 2.1), por ello la calcita es el polimorfo más común. Otro polimorfo del CaCO_3 presente en cuevas es la vaterita, muy inestable en ambiente vadoso y por ello normalmente se transforma en calcita. Mediante estudios experimentales se

conocen otros cinco polimorfos del carbonato cálcico, todos ellos de altas presiones o temperaturas e inestables en ambientes superficiales (Tucker y Wright, 2008).

Los carbonatos magnésicos en cuevas, exceptuando dolomita, huntita e hidromagnesita, son poco comunes en cuevas. Estos minerales, junto con magnesita (MgCO_3), monohidrocalcita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y nesqueonita ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), son constituyentes del moonmilk, formado por agregados microcristalinos. Para su formación en este ambiente es necesaria una alta concentración de Mg en las aguas, así como una alta relación Mg/Ca (González y Lohmann, 1998; Onac, 2005).

2.1.1. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE LA CALCITA

La calcita ha sido clasificada en el sistema romboédrico (Hulburt, 1970), subgrupo puntual 3 2/m. Su dureza es 3 en la escala de Mohs y su densidad $2,71 \text{ g/cm}^3$.

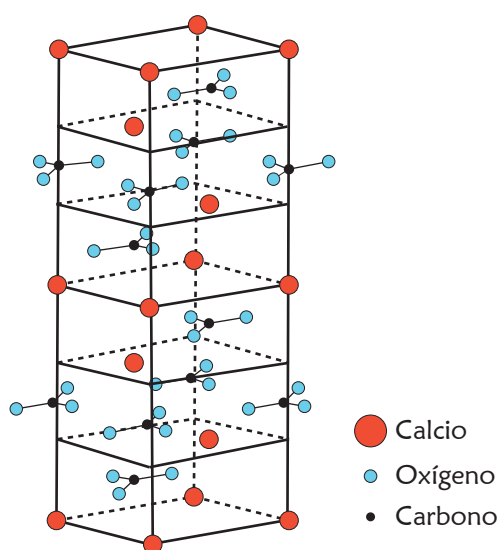


Figura 2.2. Celda unidad hexagonal de la calcita. El aspecto rectilíneo es debido a la perspectiva. Modificado de Tucker y Wright, (2008).

La celda unidad es romboédrica. El grupo carbonato (CO_3^{2-}) tiene la forma de un triángulo equilátero con el carbono en el centro. Está formada por capas alternantes de átomos de Ca^{2+} y grupos CO_3^{2-} . Cada grupo CO_3^{2-} en una capa tiene una orientación que gira 180° respecto a la capa adyacente, esto hace que la secuencia de apilamiento sea del tipo ABCABC. El átomo de calcio está coordinado con 6 oxígenos (coordinación 6) de diferentes grupos CO_3^{2-} para formar un octaedro ligeramente distorsionado. Cada oxígeno de los grupos CO_3^{2-} está unido a un carbono y a 2 calcio de las capas de cationes adyacentes (Fig. 2.2).

La composición estequiométrica de la calcita está indicada en la tabla I (CaCO_3). Sin embargo la posición del calcio puede ser sustituida por una variedad de elementos. Se conocen 78 cationes divalentes que pueden entrar a formar parte de la estructura, las sustituciones más frecuentes son Mg, Mn, Fe, Cd, Co, Zn y Ni. Estas sustituciones en algunas ocasiones cambian el color de los minerales. Este tema se abordará en el apartado 5.4 de la presente Tesis Doctoral.

2.1.2. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DEL ARAGONITO

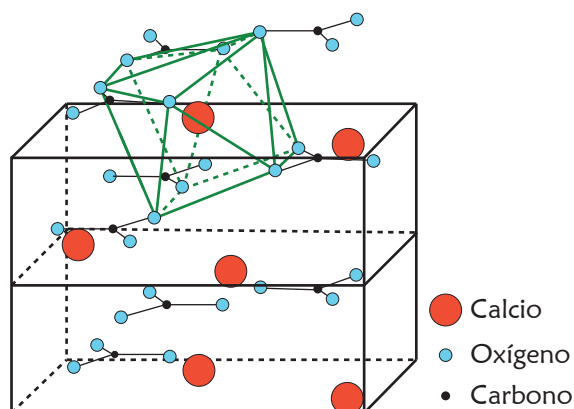


Figura 2.3. Celda unidad del aragonito (negro) que contiene 4 CaCO_3 . También se ha dibujado el poliedro de coordinación del calcio (verde). Modificado de Lippmann (1973).

El aragonito pertenece al sistema ortorrómbico y al grupo puntual $2/m\ 2/m\ 2/m$. Normalmente se presenta como cristales alargados a lo largo de $[010]$. Su dureza es de 3,5-4 en la escala de Mohs y su densidad $2,93\text{ g/cm}^3$. La estructura ideal de este mineral es hexagonal con capas catiónicas alternando con capas de grupos $\text{CO}_3^{=}$ apiladas a lo largo del eje c , y como sucede en la estructura de la calcita, cada grupo $\text{CO}_3^{=}$ en una capa tiene una orientación que gira 180°

respecto a la capa adyacente (Fig. 2.3). Además las capas de los grupos $\text{CO}_3^{=}$ están ligeramente alabeadas. El átomo de C está desplazado $0,06\text{ \AA}$ (Speer, 1983) hacia la capa de Ca^{2+} más cercana. Los átomos de Ca^{2+} están agrupados en capas pseudohexagonales paralelas a (001) con una secuencia de capas ABAB a lo largo de c . Las capas de Ca^{2+} están separadas por dos capas diferentes de grupos $\text{CO}_3^{=}$. Los átomos de Ca tienen enlace con 9 oxígenos (coordinación 9), los 2 oxígenos de 3 grupos $\text{CO}_3^{=}$ y 1 oxígeno del ápice de otros 3 grupos $\text{CO}_3^{=}$ (Tucker y Wright, 2008).

Tabla I. Composiciones estequiométricas del aragonito y la calcita.

Calcita				Aragonito			
Ca	40,04%	CaO	56,03%	Ca	40,04%	CaO	56,03%
C	12,00%	CO ₂	43,97 %	C	12,00%	CO ₂	43,97 %
O	47,96%			O	47,96%		
Total	100%	Total	100%	Total	100%	Total	100%

La composición ideal del aragonito es exactamente igual que la de la calcita, como se puede ver en la tabla I, pero debido al desplazamiento del átomo de carbono y al alabeo de las capas, los huecos catiónicos son mayores que en la calcita (coordinación 6 en la calcita y 9 en el aragonito) y pueden acomodar cationes mayores como el Sr.

Tanto la calcita como el aragonito contienen un 56% de CaO en su forma pura, pero hay muchos cationes divalentes que pueden sustituir al Ca en la calcita, los más comunes son el Mg y el Fe, cuyos carbonatos cristalizan con la misma estructura que la calcita (trigonal), y, en menor medida el Mn y el Sr. Sin embargo en el aragonito el Ca es sustituido por los cationes cuyos carbonatos forman estructura de aragonito (rómica), como son el Sr, Pb o Ba (Deer *et al.*, 1992; Gutjahr *et al.*, 1996b), todos ellos de mayor tamaño que los cationes que entran en la calcita.

2.1.3. EL ARAGONITO EN CUEVAS

El aragonito es un mineral que se encuentra en las zonas vadosas de cuevas de todo el mundo. Sin embargo, como se desprende del gráfico 2.1 es inestable en las condiciones de superficie, así que su presencia en este ambiente tiene que responder a algún control específico sobre su formación. Uno de los primeros autores en intentar explicar este hecho fue Saylor (1928), quien propuso la existencia de distintas sustancias que inhiben el crecimiento de la calcita y por lo tanto favorecen el del aragonito. La presencia de Mg en el fluido procedente de la disolución de la roca caja inhibe la formación de calcita (p.e. Gutjahr *et al.*, 1996b; Zhang y Dawe, 2000) propiciando que sea el aragonito el que precipita, aunque el Mg no entra en su red. Además también inhibe la transformación del polimorfo inestable en calcita (Gutjahr *et al.*, 1996a). En la misma línea, Hill y Forti (1997) señalaron que los principales factores que afectan a la precipitación del aragonito son el contenido en Mg, Sr y CO₂, el pH, la saturación, la temperatura y la presión.

2.2. EL ESTUDIO DE CUEVAS Y ESPELEOTEMAS

Hasta la segunda mitad del siglo XIX las cuevas no se consideraron como objeto específico de estudio. Su valor científico fue considerado sólo en su contribución a otras ciencias, como la geografía, la arqueología o la geología.

Hay muy pocos estudios específicos de cuevas hasta que aparecen los trabajos de Martel, considerado el padre de la espeleología moderna, que abordó el estudio de las distintas características de las cuevas, desde la roca caja, la composición de las aguas subterráneas, los sedimentos internos y los espeleotemas (Martel, 1897a). Realizó también un completo estudio sobre las variaciones de temperatura a lo largo del año en cuevas de Francia, Bélgica, Austria y Grecia (Martel, 1894) y un estudio sobre la hidrogeología de la Cueva de Dévoluy (Martel 1896, 1897b).

Ford y Williams (2007) definieron el karst como *"un terreno con una hidrogeología y modelado distintivos que surgen de una combinación de roca de alta solubilidad y un sistema bien desarrollado de porosidad secundaria (fractura)"*. En una definición anterior, el karst también se consideró una facies diagenética (Esteban y Klappa, 1983).

La procedencia de las aguas es un criterio para diferenciar entre cuevas hipogénicas, en las que el aporte proviene de zonas infrayacentes (Klimchouk, 2009), y las cuevas hipergénicas, como Castañar, que se recargan desde la superficie. Con estos conceptos en mente, está claro que la formación de una cavidad kárstica estará controlada por la solubilidad, la permeabilidad, la hidrogeología, la estructura y composición de la roca caja y por las condiciones climáticas. Todo esto va a controlar no sólo las características de la cueva (por ejemplo, tamaño, morfología, hidrología), sino también el tipo, la mineralogía y la textura de los espeleotemas que se forman dentro de la cueva.

Un espeleotema es un depósito mineral que se encuentra en las cavidades. Durante su crecimiento registran datos sobre el clima y la evolución del medio ambiente en el que se desarrollan, tales como cambios en las precipitaciones, en la actividad del suelo o en el ciclo del carbono (Frisia y Borsato, 2010). Además, los espeleotemas pueden verse afectados por una variedad de procesos diagenéticos (Martín-García *et al.*, 2009), que también dejan impresas sus características, borrando o añadiendo más detalles a la historia del espeleotema.

La velocidad de crecimiento de los espeleotemas es un tema que siempre interesó a los científicos. Con anterioridad al desarrollo de las técnicas de datación radiométrica, los únicos espeleotemas con los que se podía calcular la tasa de crecimiento eran los que se formaban en ambientes antrópicos. De esta forma en 1930 Johnston reparó en el crecimiento de estalactitas en el túnel de inspección de una presa en Alabama y calculó su velocidad de crecimiento, siendo este uno de los primeros trabajos en abordar este tema. Al año siguiente Richards (1931) hizo lo mismo con las estalactitas que encontró creciendo sobre las bóvedas de ladrillo de un fuerte de la Guerra Civil de Estados Unidos situado en Delaware. Poco después en dicho fuerte, Edwards (1932) calculó la tasa de crecimiento de las estalagmitas, y Ellis (1931) calculó la de estalactitas en otro fuerte, esta vez en Florida.

A partir de este momento y hasta la segunda mitad del S. XX lo que más interesa es la formación de pisolitos o perlas de cuevas, encontrándose numerosos estudios sobre ellos (Davidson y McKinstry, 1931; Keller, 1937; Pond, 1945 y Baker y Frostick, 1947) en los que se describen su estructura interna y externa y se discuten sus posibles modos de formación.

En una cueva excavada en dolomías como refugio durante la Guerra Civil de EEUU, Siegel y Dort (1966) estudiaron los espeleotemas de aragonito y calcita. En dicho estudio describen tanto la mineralogía como la velocidad de crecimiento de los espeleotemas. Estos autores también abordan el tema del polimorfismo y los factores que contribuyen a la formación de cada uno de los minerales. La conclusión a la que llegan es que bajo flujos lentos de agua se forma aragonito, y cuando el goteo es rápido se forma calcita.

2.3. PRIMEROS ESTUDIOS PETROLÓGICOS EN ESPELEOTEMAS

El primer estudio petrológico detallado de un espeleotema se remonta a 1976 y fue llevado a cabo por Folk y Assereto (1976) en una colada holocena de Carlsbad Caverns, Nuevo México (EEUU). En el trabajo distinguieron tres tipos de calcita (length-fast, length-slow y mosaico de esparita). Estos autores además observaron la presencia de relictos de aragonito en los cristales de calcita y utilizaron el término micrita (utilizado sobre todo en carbonatos marinos) para referirse a las capas más oscuras, en lámina delgada, de los espeleotemas. A partir de este estudio de las fábricas de la colada, hacen una clasificación de los tipos de cristales y relacionan la formación de los distintos tipos con variaciones en el contenido de Mg a lo largo del tiempo.

Kendall y Broughton (1977) hicieron una réplica a este trabajo en la que criticaron que sólo se basaran en una muestra para llegar a sus conclusiones. Tras esta crítica, Kendall y Broughton (1978) publicaron un trabajo de petrografía detallado de 174 láminas delgadas correspondientes a 150 espeleotemas en el que concluyen que a diferencia de lo que indicaban Folk y Assereto (1976), las distintas fábricas dependen del espesor de la lámina de agua bajo la que precipitan. Si la lámina de agua era de poco espesor, el crecimiento de cristales grandes no era posible, ya que alteraba el flujo del agua y eran eliminados progresivamente, sin embargo, los cristales pequeños no interfieren con el flujo y son la forma dominante de crecer en este caso.

Ya en la década de los 80 destacan los trabajos de Jones y colaboradores. Nos referiremos a uno de los trabajos iniciales, Jones (1988), centrado en el estudio de *rafts* (espeleotemas finos y planos que flotan en la superficie del agua de pools y lagos) y peloides kársticos en las Islas Caimán. Mediante un estudio petrográfico distingue esparita y micrita tanto en los raft como en los peloides. Dada la proximidad del mar a estos depósitos, para descartar el origen marino completa el trabajo con el análisis de los isótopos estables $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$, llegando a la conclusión de que la micrita es de origen meteórico y como origen propone la precipitación directa a partir del agua de los pools de la cueva.

2.4. PROCESOS DIAGENÉTICOS EN ESPELEOTEMAS

2.4.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los procesos diagénéticos que afectan a los sedimentos y rocas sedimentarias es un tema frecuentemente tratado en la literatura petrológica y sedimentológica, tanto sobre materiales detríticos como carbonáticos. El amplio desarrollo de estos trabajos queda patente, además de en trabajos específicos, en numerosas monografías (Bathurst, 1976; Moore, 1989; McIlreath *et al.*, 1990; Burley y Worden, 2003).

Los sedimentos carbonáticos, debido a su solubilidad se ven intensamente afectados por distintos procesos diagénéticos: micritización, disolución, inversión, recristalización, cementación y distintos tipos de reemplazamientos. Una gran parte de los trabajos clásicos se centran en el estudio de la diagénesis de carbonatos marinos, siendo más raros los trabajos sobre diagénesis en ambiente meteórico y que afectan a depósitos continentales. Al igual que en todos los contextos y sustratos, los factores que afectan a la diagénesis en ambiente meteórico son de dos tipos, intrínsecos, que tienen que ver con la roca o el sedimento, como son la mineralogía original (metaestabilidad), el tamaño de grano, la porosidad y la permeabilidad, y extrínsecos como el clima, la cantidad de vegetación y el tiempo que actúan sobre los sedimentos y rocas (James y Choquette, 1990).

Los trabajos sobre diagénesis de espeleotemas son relativamente escasos en la literatura. Pocas veces abordan el estudio conjunto de todos los procesos anteriormente mencionados y además, en muchos casos las comparaciones se tienen que hacer necesariamente con procesos que tienen lugar en ambiente marino, pues hasta el momento se han tratado en menor grado en ambiente continental. Una de las principales revisiones de diagénesis de carbonatos continentales es la de Armenteros (2010) llegando a la conclusión de que la complejidad de los procesos diagénéticos en ambiente continental se debe a varios factores, 1) la evolución de la composición de las aguas diagénéticas, 2) las características propias del medio de sedimentación, 3) la descomposición de la materia orgánica y los efectos del suelo y 4) el amplio rango climático bajo el cual se produce la diagénesis. También indica una de las características más singulares de este medio, que es el paso imperceptible de la precipitación primaria a la diagénesis, lo cual se puede aplicar de manera muy precisa a lo que sucede en los espeleotemas.

Específicamente en el tema de la diagénesis de espeleotemas es destacable la Tesis Doctoral de Cabrol (1978), realizada en distintas cuevas de Francia. Es una tesis pionera en el estudio de los espeleotemas de calcita y aragonito, en la que describe los mecanismos de formación, mineralogía y diagénesis atendiendo a su relación con la roca caja y la química y evolución de las aguas. En esta tesis aborda casi por primera vez la relación de la mineralogía de los espeleotemas con el clima y la pluviosidad en el área.

2.4.2. MICRITIZACIÓN

La micritización es un proceso de pérdida de la estructura interna de los carbonatos mediante la formación de texturas criptocristalinas (Reid y Macintyre, 1998). Es un proceso que se ha citado muy frecuentemente en ambiente marino somero (Reid y Macintyre, 1998). Generalmente la formación de cubiertas micríticas alrededor de distintos componentes esqueléticos se ha atribuido a la acción de distintos tipos de microorganismos que perforan y raspan dichos componentes.

En algunos casos se ha considerado que la micritización puede ser debida a procesos de disolución sin influencia orgánica (Neugebauer, 1978). En algunas conchas inicialmente aragoníticas parece ser que la presencia de zonas porosas de aragonito micritizado (*chalky*) favorecen la transformación aragonito-calcita (Maliva, 1998; Maliva *et al.*, 2000). Aunque en estos trabajos la zona *chalky* o micritizada se describe muy superficialmente, parece ser que no hay influencia orgánica en la génesis de la micrita.

La formación de micrita no ha sido generalmente considerada como objeto de estudio específico en los trabajos sobre cuevas, sin embargo el proceso que la forma, conocido como corrosión por condensación, ha sido ampliamente estudiado en las rocas de caja (p.e. Sarbu y Lascu, 1997; Tarhule-Lips y Ford, 1998; Dublyansky y Dublyansky, 1998; Sánchez-Moral *et al.*, 1999 y Bosák *et al.*, 2005). De los escasos trabajos que describen la micrita diagenética en espeleotemas cabe destacar los de Jones y Kahle (1995), Auler y Smart (2004), Vaks *et al.* (2006) y Jones (2010).

Jones y Kahle (1995) estudiaron el origen de la micrita en los tapizados de las paredes de cuevas Miocenas de las Islas Caimán. En su estudio llegan a la conclusión de que la micrita se forma por la degradación de cristales de mayor tamaño, ya sea mediante la acción de microorganismos o por medio de la disolución parcial por la entrada de fluidos subsaturados en CaCO_3 . Por su parte, Auler y Smart (2004)

concluyen que la corrosión por condensación en algunos sistemas kársticos puede afectar a la calcita. En este caso la calcita solo se disuelve parcialmente y da lugar a calcita porosa opaca blanca y lechosa que contrasta con la calcita no alterada brillante. En esta misma línea, Vaks *et al.* (2006) describen la presencia de calcita micritizada en los espeleotemas de la cueva de Tzavoa, Israel. La micrita aparece asociada a discontinuidades, y dan como posible causa la corrosión durante un periodo de cese en el crecimiento de la estalactita (ver su figura 2C). Jones (2010) describe las diferentes texturas de algunos espeleotemas de las Islas Caimán, entre ellas las micríticas que en este caso parecen estar asociadas a microorganismos filamentosos.

2.4.3. NEOMORFISMO

Se denomina neomorfismo a cualquier proceso de transformación mineral en el que no hay cambios en la composición química (Folk, 1965). Uno de ellos es la recristalización, en la que no se modifica tampoco la mineralogía, pero si la textura de los cristales. El otro es la inversión que incluye los cambios entre un mineral y su polimorfo. En el caso del carbonato cálcico la inversión es la transformación polimórfica aragonito-calcita, favorecida por la metaestabilidad del aragonito.

Muy frecuentemente el estudio de los procesos de inversión se ha llevado a cabo sobre conchas de moluscos aragoníticos. Uno de los trabajos pioneros es el de Dodd (1966), en dicho trabajo se concluye que los procesos de inversión se producen por dos vías distintas: 1) por la disolución total de la concha y la posterior precipitación de un cemento en la porosidad generada, y 2) por procesos de disolución a escala de angstroms que permite la conservación de la microestructura original aragonítica. Este segundo caso responde a lo que entendemos por proceso de inversión y se produce por disolución del aragonito y la simultánea precipitación de calcita (Maliva *et al.*, 2000).

De acuerdo con Budd (1988) el proceso de inversión se produce tanto en la zona freática meteórica, como en zonas de mezcla de agua. En la zona freática la transformación tarda en producirse entre 4.700 y 15.600 años, mientras que en la zona de mezcla de aguas el proceso es más lento y su duración varía entre 8.700 y 60.000 años. En estas transformaciones pueden, en muchos casos, quedar relictos de aragonito dentro de la concha de calcita neomórfica, como se ha observado incluso en conchas jurásicas (Sandberg y Hudson, 1983; Maliva, 1998).

La transformación polimórfica del CaCO_3 también ha sido estudiada experimentalmente bajo parámetros bien definidos con objeto de identificar los factores que controlan el proceso (Zhou y Zheng, 2001). En la misma línea Perdikouri *et al.* (2008, 2011) realizan experimentos de transformación aragonito-calcita. Estos autores estudian cómo afecta el grado de saturación y pH del fluido a las transformaciones y también realizan experimentos en condiciones hidrotermales. La composición del fluido inicial determina el grado de inversión que se alcanza. Otro de los parámetros críticos en los procesos de inversión es la relación Mg/Ca. de Choudens-Sánchez y González (2009), también mediante estudios experimentales concluyen que cuando la relación Mg/Ca es alta, la tasa de formación de calcita, aunque es baja, provoca un sucesivo enriquecimiento en Mg, y por lo tanto va disminuyendo su tasa de formación hasta que el aragonito, cuya tasa de crecimiento se mantiene constante, se convierte en la fase mineral dominante.

Uno de los primeros trabajos en abordar el estudio de la transformación aragonito-calcita en espeleotemas fue el de Assereto y Folk (1980) en el que realizan un estudio petrográfico y diagenético integral de depósitos de paleocuevas del Triásico de Lombardía, Italia. En este trabajo analizan las fábricas del aragonito, calcita y dolomita de espeleotemas y de la roca caja. El estudio petrológico de los espeleotemas les permitió describir la presencia de coladas, semiesferas y agujas de aragonito, y su posterior inversión a calcita.

En la misma línea Cabrol y Coudray (1982) a partir del estudio de espeleotemas de aragonito en Francia, concluyeron que el aragonito se forma siempre que la roca caja sea dolomítica, especialmente si es rica en hierro y con temperaturas mayores de 16°C en la cueva. Estos autores también relacionan los cambios diagenéticos con cambios en las aguas producidos por variaciones en la temperatura y precipitación en el exterior, cambios en la circulación de agua a través de la roca caja o en el tiempo de residencia. Por su parte, González y Lohmann (1987) en su estudio de los espeleotemas de Carlsbad Caverns llegan a la conclusión de que la presencia de aragonito o calcita depende del grado de desgasificación de las aguas de la cueva. La desgasificación provoca un aumento en la concentración de $\text{CO}_3^{=}$ que favorece la precipitación de calcita, con la consecuente eliminación de Ca en el fluido, de esta forma, la relación Mg/Ca aumenta. Si la cantidad de $\text{CO}_3^{=}$ no es suficientemente alta, el Mg inhibe la formación de calcita y el aragonito pasa a ser la fase dominante.

Más recientemente, en su estudio de la Grotte de Clamouse, Frisia *et al.* (2002) describen que los haces de cristales de aragonito se pueden transformar en calcita en menos de 1.000 años. Según estos autores se trata de un proceso de disolución de aragonito y precipitación de calcita. La transformación es parcial y está inducida por la cementación previa de calcita entre los cristales de aragonito, lo que favorecería la nucleación de la calcita que sustituye al aragonito. La calcita neomórfica hereda rasgos texturales y geoquímicos del precursor y también puede quedar hasta un 16% de aragonito como relicto.

Este mismo proceso, también llamado calcitización, ha sido estudiado por Woo y Choi (2006) en sistemas kársticos de Corea, llegando a conclusiones similares a las de Frisia *et al.* (2002). Hay que destacar el detallado estudio de isótopos estables llevado a cabo por estos autores, que les permite caracterizar el sistema como semi-cerrado. Estos dos últimos trabajos coinciden en señalar que la composición isotópica de los espeleotemas puede depender más de variaciones locales del grado de humedad que de condiciones climáticas locales. Hopley *et al.* (2009) también observaron este fenómeno en espeleotemas de Sudáfrica.

Procesos neomórficos más difíciles de reconocer son la transformación aragonito-aragonito o calcita-calcita. Cabrol y Coudray (1982) realizaron un estudio en espeleotemas de cuevas del SO de Francia, en los que además de transformaciones aragonito-calcita y aragonito-aragonito, describen recrystalizaciones calcita-calcita basándose en la ausencia casi total de estructuras de crecimiento primarias. Por su parte, Railsback *et al.* (1997) proponen una lista de criterios para el reconocimiento de la transformación aragonito-aragonito, para ello se basan en el estudio de espeleotemas de Botswana y Madagascar. Estos criterios son la presencia de cristales sin orientar, el menor tamaño, la ausencia de inclusiones y el alto contenido en Sr.

2.4.4. CEMENTACIÓN

El proceso de cementación consiste en la precipitación de minerales a partir de un fluido que circula a través del sistema poroso de la roca. La cementación tiene lugar tanto en ambiente vadoso como freático. La formación de espeleotemas dentro de una cueva, debe considerarse como un gran proceso de cementación, en el que la propia cavidad constituye un sistema poroso a megaescala. Sin embargo, si observamos los espeleotemas en detalle, en ellos también ocurren procesos de cementación, tanto en la porosidad inicial intercrystalina, como en los poros formados por disolución.

2.5. USO DE LOS ESPELEOTEMAS EN ESTUDIOS PALEOCLIMÁTICOS

Los espeleotemas son archivos paleoclimáticos de alto valor. Pueden registrar aspectos clave de la variabilidad climática, como la variación en la temperatura media anual, la tasa de precipitación, la circulación atmosférica y las respuestas de la vegetación a estos cambios. Los parámetros que se utilizan para ello son esencialmente las relaciones de isótopos estables, las variaciones interanuales en el espesor de las láminas, las tasas de crecimiento, los cambios en las relaciones de los elementos traza, los contenidos en ácidos orgánicos y la naturaleza de los granos de polen atrapados en los espeleotemas (McDermott, 2004).

Son numerosos los artículos que abordan el estudio del paleoclima a partir de espeleotemas. La mayoría de ellos se basan en los isótopos estables del O y el C combinados con dataciones mediante series de U, algunos de los artículos de revisión más significativos sobre este tema son: Gascoyne, (1992); Lauritzen y Lundberg (1999); Dorale *et al.* (2002); McDermott (2004) y Fairchild *et al.* (2006).

Los primeros estudios sistemáticos de isótopos en espeleotemas comenzaron en los años 60 (Hendy y Wilson, 1968; Duplessy *et al.*, 1970; Thompson *et al.*, 1974), en esta época las dataciones se hacían mediante carbono 14. A finales de los 70 se comenzaron a publicar series isotópicas en espeleotemas datados mediante espectrometría α (Thompson *et al.*, 1976; Harmon *et al.*, 1978; Gascoyne *et al.*, 1980).

A partir de los años 90 los estudios de paleoclima en espeleotemas se centran en la obtención de perfiles de isótopos estables del oxígeno y el carbono a lo largo del eje de crecimiento y su datación mediante el método de las series de desintegración del U (U/Th-series), de forma que se establecen interpretaciones ambientales a lo largo del tiempo estudiado. En 1992 Dorale *et al.* utilizan U/Th para datar espeleotemas de Cold Water Cave (EEUU) y junto con los análisis de isótopos estables obtuvieron curvas paleoclimáticas desde hace 5900 años. Estas curvas presentan variaciones coincidentes con cambios bien conocidos en la vegetación del Holoceno.

Holmgren *et al.* (1995) aplicaron la misma técnica en espeleotemas del Pleistoceno superior de Botswana, identificando dos periodos climáticos, uno más húmedo y cálido y otro más seco y frío. Además reconocieron dos hiatos en el crecimiento, que los autores asocian con momentos secos. A partir de estudios de isótopos en espeleotemas de la cueva Soreq (Israel), Kaufman *et al.* (1998)

sugirieron que la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ refleja los efectos de la lluvia y las condiciones de meteorización del suelo en la composición de las aguas de goteo y puede ser utilizado como *proxy* climático.

La mayor parte de los estudios paleoclimáticos en espeleotemas se han llevado a cabo en el hemisferio norte, pero dada la necesidad de correlacionar ambos hemisferios, cada vez se realizan más estudios en el hemisferio sur, por ejemplo Goede *et al.* (1990) y Goede (1994) obtuvieron datos de espeleotemas de Tasmania, Goede *et al.* (1996), Desmarchelier *et al.* (2006) y Treble *et al.* (2005) en Australia, Griffith *et al.* (2010) en Indonesia y Cruz Jr. *et al.* (2005 y 2007) en Brasil.

Cabe destacar el aumento en estos últimos años en el número de trabajos en zonas climáticamente sensibles, como son el Caribe (González y Gómez, 2002; Fensterer 2010; Fensterer *et al.*, 2010; Winter *et al.*, 2011), zonas desérticas como el Sahara (Vaks *et al.*, 2010), Mongolia (Vaks *et al.*, 2011) e Israel (Bar-Matthews *et al.*, 2011) o zonas alpinas (Spötl y Mangini, 2002; Luetscher *et al.*, 2011). En España son destacables los trabajos de Csoma *et al.* (2006) en Mallorca, Muñoz-García *et al.* (2007) en Palencia, Moreno *et al.* (2010) en Asturias y Martín-Chivelet *et al.* (2011) en Burgos y Palencia.

3.1. TRABAJO BIBLIOGRÁFICO

La primera parte de este trabajo consistió en una recopilación de bibliografía relacionada con los objetivos de esta Tesis con el fin de conocer en profundidad los antecedentes del tema de estudio.

Para conocer el contexto geológico de las zonas de estudio se consultaron referencias bibliográficas que se ocupan de aspectos geológicos (estructurales y estratigráficos) del Macizo Ibérico y Pirineos, pasando después a trabajos más concretos sobre las zonas en las que se encuentran ambas cuevas, los mapas de la serie MAGNA 1:50.000 correspondientes a Castañar de Ibor (hoja 681), Sumbilla (hoja 90) y Gulina (hoja 115), así como sus memorias correspondientes.

En el tema del karst en concreto se han revisado obras previas relacionadas con la geología, hidrogeología y geoquímica del karst, la formación y mineralogía de espeleotemas y la conservación de cavidades. También se revisaron los estudios previos realizados en las cuevas objeto de estudio, además de los de otras cuevas con características similares.

Por último, se consultó numerosa bibliografía acerca de procesos diagenéticos en todo tipo de ambientes, centrándose en el meteórico y específicamente en ambientes kársticos. Los trabajos experimentales que tratan de identificar los factores que provocan algunos de los procesos diagenéticos son relativamente abundantes y son de gran ayuda para comprender el funcionamiento de los medios naturales.

3.2. TRABAJO DE CAMPO

Tanto en la Cueva de Castañar de Ibor como en la Cueva de Basajaún Etxea, se realizaron varias campañas de campo para estudiar las cuevas y su entorno geológico. En las campañas centradas en el estudio del entorno geológico, se trató de reconocer y caracterizar los materiales de la roca caja y de las series que se encuentran por encima y por debajo de ellos, así como la estructura de las mismas.

En el caso de las campañas realizadas dentro de las cuevas, se comenzó por el reconocimiento de las distintas salas, de los diferentes tipos de espeleotemas y los procesos diagenéticos observables a simple vista. También se estudiaron las relaciones entre la roca caja y los espeleotemas. Inicialmente se tomaron algunas muestras para realizar estudios preliminares de petrología y mineralogía.

Posteriormente se hicieron campañas específicas de recogida de muestras afectadas por los distintos procesos diagenéticos para realizar estudios mineralógicos, petrológicos y geoquímicos específicos.

Además, en la Cueva de Castañar se hizo una campaña especial de recogida de muestras para estimar la velocidad de crecimiento de los espeleotemas mediante dataciones. Para ello se buscaron aquellos espeleotemas con cristales limpios en los que no se apreciara ningún proceso diagenético importante. En la Cueva de Basajaún Etxea se hizo una campaña especial para la recogida de muestras de diversos colores para determinar qué elementos son los responsables del color.

3.2.1. MUESTREO

Los espeleotemas son un material muy delicado. Las dos cuevas estudiadas están protegidas, por ello hay que tener especial cuidado durante el muestreo.

Para tomar las muestras se eligieron, siempre que fue posible, espeleotemas ya fracturados pero cuya ubicación inicial era conocida, en los casos en los que fue necesario muestrear los espeleotemas in situ se intentó hacer en las zonas de menor impacto visual, bien con ayuda de un martillo, o directamente con las manos. En todos los casos se recogió la menor cantidad de muestra posible.

3.3. TRABAJO DE LABORATORIO

En muchas ocasiones, los espeleotemas recogidos tienen un tamaño muy pequeño y al realizar los diferentes estudios se pierde una parte importante de la muestra. Por ello lo primero que se hizo con las muestras fue fotografiarlas y, posteriormente, cortarlas y escanearlas.

3.3.1. ESTUDIO MEDIANTE LUPA BINOCULAR

La lupa binocular se utilizó para la obtención precisa de muestras de las diferentes texturas y mineralogías para su posterior estudio mediante otras técnicas como DRX o análisis de isótopos estables. La lupa utilizada fue una Leica MZ16 de hasta 11,5 aumentos con un sistema de iluminación Leica CLS 150X.

3.3.2. ESTUDIO PETROGRÁFICO CONVENCIONAL

Se prepararon 100 láminas delgadas a partir de otros tantos espeleotemas para su estudio mediante microscopio petrográfico.

Para la preparación de láminas delgadas, debido a la fragilidad de las muestras, antes de cortarlas y pulirlas fue necesario embutir la mayoría de ellas en una resina Epoxy de dos componentes, Epofer EX 401 y Epofer E 432. Para ello, primero se eliminó la humedad dejando las muestras una semana en estufa a 40°C para después embutirlas con ayuda de una cámara de vacío.

Una vez embutidas la preparación fue la habitual, primero se cortaron y pulieron los tacos para, a continuación, pegarlos a los portaobjetos y proceder al pulido hasta conseguir 30 μm de espesor. Todas las muestras recibieron un doble pulido que sirvieron para los estudios de microsonda posteriores.

Las muestras se estudiaron mediante un microscopio de polarización Olympus BX 51 TF-5 acoplado a una cámara digital Color View III con software de tratamiento de imagen cell ^ B© de Olympus.

3.3.3. ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para el estudio de la mineralogía mediante Difracción de Rayos X se prepararon muestras de dos maneras, la primera sin elección de zonas específicas para la técnica del polvo total. Se realizaron análisis en prácticamente todas las muestras, alrededor de 70. Los espectros de difracción se obtuvieron en el rango $2-66^\circ 2\theta$.

Después de hacer el estudio petrográfico, se seleccionaron 50 zonas específicas de 18 espeleotemas y se extrajo polvo mediante un microtaladro de dentista. Todo el polvo se pasó por un tamiz de $100\ \mu\text{m}$. En este caso, dada la poca cantidad de muestra que se pudo extraer, aproximadamente 100 mg, la técnica que se utilizó fue la del polvo total pero utilizando un portamuestras de silicio.

Los equipos utilizados han sido: 1) difractómetro Philips PW-1710XRD equipado con un tubo de Cu y un monocromador de grafito, usando un patrón de sílice, en el Instituto de Geociencias del CSIC-UCM, 2) difractómetro SIEMENS KRISTALLOFLEX 810 del Departamento de Cristalografía y Mineralogía y 3) difractómetro Bruker D8 equipado con un detector Sol-X que opera entre $2-70^\circ 2\theta$ del Centro de Asistencia a la Investigación de Técnicas Geológicas, ambos en la Universidad Complutense de Madrid.

La interpretación de los difractogramas se realizó mediante el programa DIFFRACplus EVA, que permite además determinar los porcentajes de cada mineral presente en la muestra.

3.3.4. ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El estudio mediante SEM se realizó para analizar con detalle las morfologías de los cristales, las relaciones entre ellos y las texturas resultantes de los procesos diagenéticos. Además esta técnica permite obtener análisis químicos semicuantitativos.

Para llevar a cabo las observaciones se prepararon fracturas frescas de zonas previamente seleccionadas mediante petrografía convencional. Debido a la humedad que presentan las muestras cuando son recogidas se dejaron secando en estufa a 40°C durante una noche.

Para conseguir la conductividad de las muestras se metalizan con oro o se vaporizan carbono. Generalmente al estudiar carbonatos, se suele utilizar oro ya que este no interfiere con los análisis químicos que se puedan realizar. Las muestras que tienden a captar la humedad ambiental, como es el caso de las estudiadas en esta tesis doctoral, provocan “cargas” durante la observación en el microscopio, para evitar esto da buen resultado una vaporización de las muestras con carbono previa al metalizado con oro.

Tanto el estudio textural como los análisis puntuales, que aportan datos de composición semicuantitativos, se llevaron a cabo con un microscopio electrónico de barrido de 40 kV JEOL JSM 6400 con una resolución de 35 Å y dotado de un detector de electrones retrodispersados (BSE) y un sistema de microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (XEDS) Oxford Link Pentafet. Las observaciones fueron hechas a 20 kV. El equipo utilizado pertenece al Centro de Asistencia a la Investigación de Microscopía Luis Brú, de la Universidad Complutense de Madrid.

3.3.5. ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON CATODOLUMINISCENCIA

Dado el pequeño tamaño de los relictos presentes en los cristales de calcita, se utilizó la catodoluminiscencia acoplada al SEM para determinar si los relictos eran mineralógicos o texturales, ya que los espectros de catodoluminiscencia son propios de cada mineral.

Para realizar los análisis se escogieron 2 láminas delgadas de 30 µm de espesor de dos espeleotemas diferentes. Para utilizar este SEM no es necesaria la metalización.

El equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Barrido FEI INSPECT con detector de catodoluminiscencia con sistema de refrigeración con N₂ líquido y ampliación espectral hasta el Infrarrojo Modelo GATAN Mono CL3 del Museo Nacional de Ciencias Naturales.

3.3.6. ESTUDIO MEDIANTE MICROSONDA DE ELECTRONES

De las láminas delgadas estudiadas se seleccionaron aquellas en la que la mineralogía y los distintos procesos diagenéticos aparecieran bien representados para realizar análisis composicionales. Los elementos analizados fueron: Sr, Ca, Mn,

Fe, Mg, Ba, Si, Co, Cu y V. Se realizaron análisis puntuales y mapas de elementos así como numerosas fotografías, para ello se marcaron los puntos de análisis sobre la lámina y se vaporizaron con grafito para obtener la conductividad necesaria.

Los análisis fueron realizados en el centro de Microscopia Luis Brú de la Universidad Complutense de Madrid en el equipo de microsonda utilizado JEOL JXA 8900 M operando a un voltaje de 15 kV, una intensidad de 20 nA y un diámetro de haz de electrones de 5 μ m. Los tiempos de medida fueron de 10 s en la posición del pico y 5 s en la de cada *background*. Los estándares utilizados son los descritos por Jarosewich *et al.* (1980) proporcionados por el Smithsonian Institute, Washington, USA.

3.3.7. DATACIONES

Se han datado un total de 23 muestras para esta Tesis según el método del U-Th-Pb/U-series mediante la técnica descrita por Hellstrom (2003). Las muestras fueron enviadas al departamento Isotope and Trace Element Geochemistry de la Universidad de Melbourne, Australia. Las dataciones fueron realizadas a cargo del Dr. John Hellstrom utilizando un Multicollector de iones paralelo ICP-MS.

3.3.8. ANÁLISIS ISOTÓPICOS EN CARBONATOS

El objetivo de estos análisis es conocer la variación de las señales isotópicas entre los minerales iniciales y las texturas producidas por los procesos diagenéticos. Para ello se realizaron 3 tipos de muestreo diferentes, a partir de muestra de mano, a partir de lámina gruesa y a partir de taco pulido mediante un micromill.

Para el análisis es preciso hacer reaccionar el carbonato con H_3PO_4 al 103% y recoger el CO_2 producido de forma estequiométrica y sin contaminación por CO_2 atmosférico. El CO_2 producido en la reacción se lleva al espectrómetro, donde se analizan las relaciones isotópicas.

En primer lugar se analizaron 42 muestras obtenidas de zonas específicas de 18 espeleotemas. Estas zonas se seleccionaron en función de los procesos diagenéticos que las afectaban y se extrajeron 10 mg de polvo mediante un microtaladro de dentista acoplado a una lupa en el Departamento de Petrología y Geoquímica de la UCM.

La determinación de las relaciones isotópicas de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) y oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) por métodos espectrométricos sobre el CO_2 se llevó a cabo un espectrómetro de doble entrada SIRA® Series II en el Servicio General de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca, dirigido por el Dr. Clemente Recio Hernández.

En segundo lugar se analizaron 84 muestras extraídas de lámina gruesa. Para ello se prepararon láminas de 100 μm de espesor de 2 espeleotemas seleccionados por la idoneidad de sus texturas, tanto iniciales como diagenéticas, para ser estudiadas. La extracción de la muestra se llevó a cabo en el Departamento de Estratigrafía de la UCM con un microdrill acoplado a una lupa. De este modo las zonas a muestrear fueron primero seleccionadas en el microscopio óptico, y posteriormente extraídas con mucho detalle. Para el análisis se utilizó aproximadamente 1 mg de muestra en polvo.

Los análisis se realizaron en un Espectrómetro de Masas Finnigan MAT 252 de doble entrada en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de Relación Isotópica de los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, a cargo del Dr. Joaquim Perona.

Por último se hizo un muestreo sobre dos espeleotemas utilizando un torno Taig CNC con una fresa de dentista de 1 mm de diámetro. El muestreo se realizó de forma continua en incrementos de entre 0.1 y 1.5 mm dependiendo de la muestra, para ello los espeleotemas se montaron en una plataforma móvil controlada por ordenador. Para el análisis de isótopos estables es necesario aproximadamente 1mg de muestra en polvo extraída.

Las relaciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) se midieron utilizando un espectrómetro de masas GV2003 de flujo continuo. Los resultados se expresan en por mil (‰) en relación con la escala VPDB utilizando un patrón interno de trabajo de mármol de Carrara (New1). La incertidumbre analítica (2σ) de las mediciones de Mármol de Carrara (New1) fue de 0,08 ‰ y 0,05 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$, respectivamente.

Tanto la extracción de muestra como los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables de School of Environmental and Life Sciences, The University of Newcastle, Australia, dirigido por el Dr. Russell Drysdale.

3.3.9. ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS (SIMS)

Actualmente una de las técnicas más utilizadas en el estudio geoquímico de espeleotemas es el SIMS, dado que ofrece la posibilidad de combinar una alta resolución espacial con una elevada precisión y con límites de detección bajos para muchos elementos (Fairchild *et al.*, 2001). La aplicación de esta técnica de alta resolución ha sido empleada entre otros por Roberts *et al.* (1998), Fairchild *et al.* (2001), Haug *et al.*, (2001), Finch *et al.* (2001, 2003), Borsato *et al.* (2007), Treble *et al.* (2007) y Wynn *et al.* (2010).

El SIMS es un método de espectrometría de masas. Se hicieron análisis composicionales mediante este método para los elementos que en la microsonda de electrones estaban por debajo de los límites de detección, estos elementos fueron Cu y Mn. El Sr y el Mg también se analizaron aunque estaban en mayor proporción. Los análisis se realizaron sobre 3 muestras en las que se hicieron tanto análisis puntuales como perfiles a lo largo de las distintas texturas de las muestras. Para realizar estos análisis se prepararon probetas pulidas de 1 x 1 cm que en primer lugar se llevaron al SEM para realizar fotografías que sirvieran de guía durante los análisis de SIMS. Para los análisis no fue necesario metalizar las muestras.

La técnica consiste en bombardear un sólido con iones primarios de alta energía (> 1 keV) para que este expulse iones secundarios que son analizados. Las partículas secundarias que expulsa un sólido pueden ser átomos o moléculas y ambos pueden estar cargados o no. El SIMS puede funcionar de manera estática o dinámica, en este caso los análisis se realizaron en modo dinámico de forma que los iones primarios son lanzados en cantidades superiores a $10^{12}/\text{cm}^2$ y cada punto de la superficie de la muestra es alcanzado varias veces. Durante el análisis se va eliminando material de la superficie llegando a profundidades de 0,1-10 μm . En este caso lo analizado es un pequeño volumen de la superficie. Representando gráficamente la intensidad de los iones primarios vs el tiempo de pulverización, se obtiene un perfil con una resolución de hasta 1 nm.

Estos análisis se llevaron a cabo en el Institut für Geowissenschaften, Heidelberg Universität a cargo del Dr. Thomas Ludwig. El equipo es una Cameca ims 3f que consiste en un espectrómetro de masas de doble foco con una óptica especial capaz de mostrar una imagen directa de la muestra durante el análisis (microscopía iónica).

Zonas de estudio

4.1. INTRODUCCIÓN

Esta Tesis se centra en el estudio de los espeleotemas de dos cuevas. La primera de ellas, en la que se ha trabajado más intensamente es la Cueva de Castañar, situada en la provincia de Cáceres. La segunda es la Cueva de Basajaún Etxea, situada en la provincia de Navarra (Fig. 4.1).

Ambas cuevas poseen algunas características en común, por ejemplo las dos contienen espeleotemas de aragonito y calcita, y los procesos diagenéticos que los afectan son similares. Las dos están emplazadas en

materiales carbonáticos con altos contenidos en Mg, pero los enclaves geológicos son bien distintos. La Cueva de Castañar se encuentra en la Zona Central del Macizo Ibérico y la Cueva de Basajaún Etxea en los Pirineos. Esta diferencia de enclave es la que provoca las mayores diferencias entre las dos, sobre todo en lo que se refiere al régimen pluvial y a la temperatura en el interior de la cueva.



Figura 4.1. Vista satelital de la Península Ibérica en la que se ha indicado la posición de las cuevas estudiadas.

4.2. CUEVA DE CASTAÑAR, CÁCERES

4.2.1. CONTEXTO GEOGRÁFICO

La Cueva de Castañar se localiza en el municipio de Castañar de Ibor, perteneciente a la comarca de los Ibores, situada al sureste de la provincia de Cáceres. Se trata de una zona montañosa donde se combinan los valles con los roquedales y las sierras, definiendo un relieve de tipo Apalachiano. La diferencia de altitud entre el punto más alto, el pico Villuercas (1.600 m) y el fondo del valle del río Ibor (350 m) es de 1.250 m. En este contexto, la boca de la Cueva de Castañar de Ibor se encuentra a una cota de 660 m.

Se trata de una comarca con un microclima bastante lluvioso con respecto a la media autonómica, de unos 750 mm al año, prácticamente concentrada en invierno (Ninyerola *et al.*, 2005). La temperatura media anual es de unos 16°C y la oscilación termal anual es de 20°C. La red hidrográfica drena por el norte a la cuenca del Tago y por el sur a la del Guadiana, siendo mucho mayor la superficie y número de cauces que se dirigen al Tago que al Guadiana.

La vegetación es muy variada, aunque toda ella es propia del bosque mediterráneo, habiendo un fuerte contraste entre la vegetación de solana y la de umbría. En la primera abundan el olivo, la jara, el acebuche y la encina; en la segunda aparecen bosques de hoja caduca, especialmente castaños. En las orillas de los ríos y arroyos se encuentran chopos, fresnos, sauces y álamos. Finalmente, en la zona baja de la comarca, próxima al Tago, aparece el entorno vegetal más típico de Extremadura, la dehesa.

En cuanto a la fauna, esta comarca acoge una gran variedad de animales, siendo muchos de ellos especies protegidas. Entre las aves, aparecen grandes rapaces y aves carroñeras como águilas, halcones, milanos o buitres y otras grandes aves como cigüeñas y búhos. Entre los pájaros medianos y pequeños encontramos mirlos, perdices, golondrinas y martines pescadores entre otros. También se pueden encontrar mamíferos de gran tamaño como el venado, el corzo, el gamo, la cabra montesa o el jabalí. En los ríos existe también diversidad de vida animal, incluso aún se pueden ver nutrias en el Río Ibor.

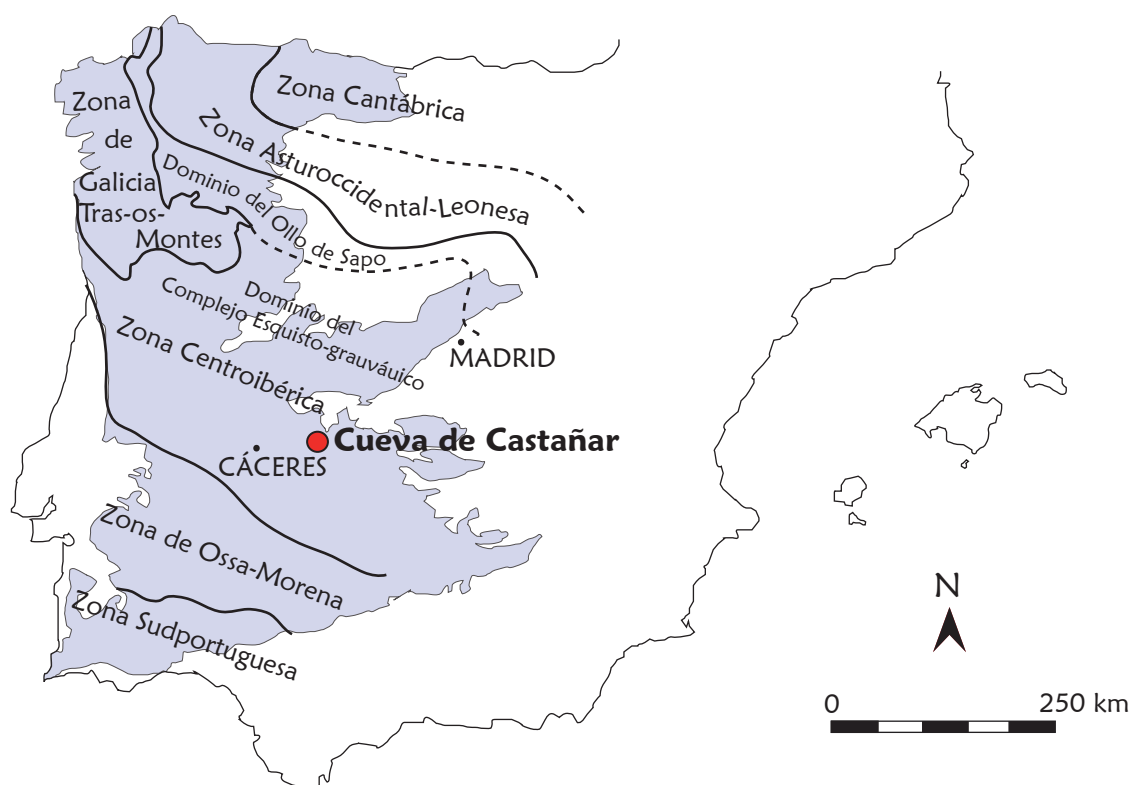
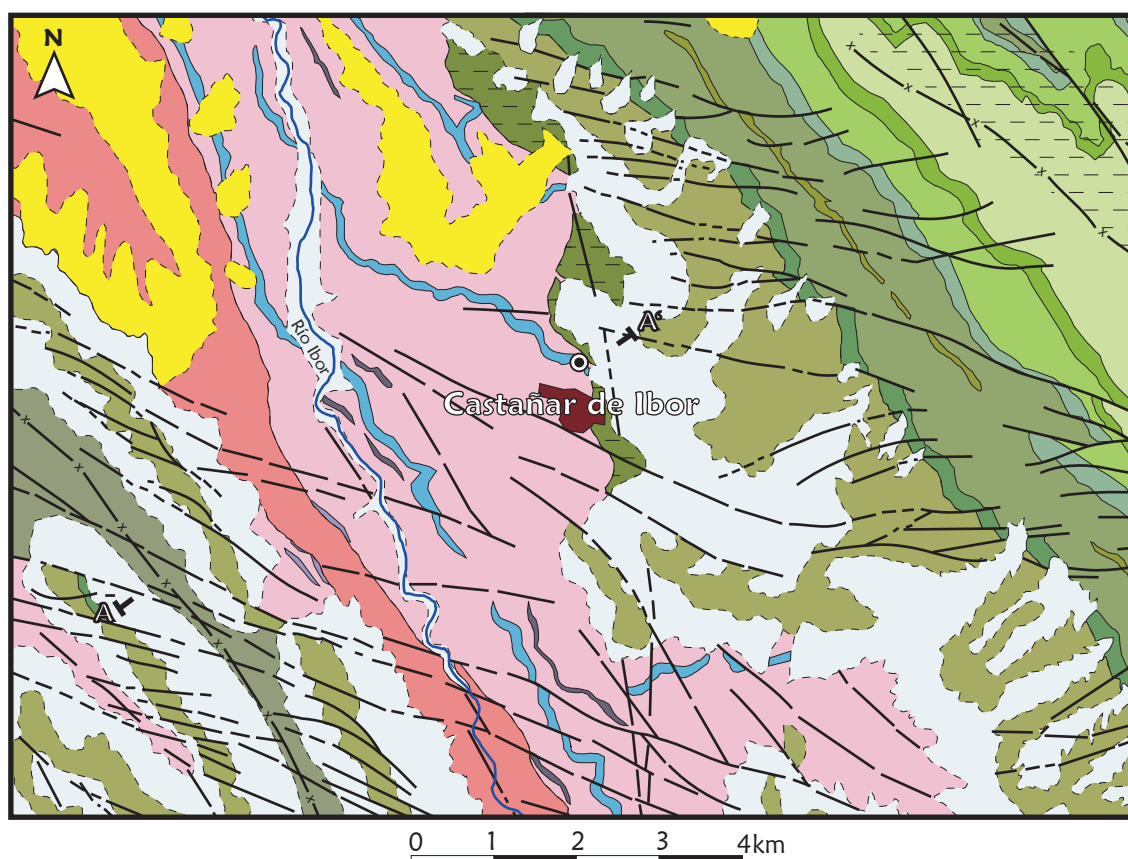


Figura 4.2. División en zonas del Macizo Ibérico. La cueva de Castañar (en rojo) se encuentra localizada en el Dominio Esquisto-grauváquico de la Zona Centroibérica. Modificado de Pérez-Estaún et al. (2004).

4.2.2. CONTEXTO GEOLÓGICO

La Cueva de Castañar es un punto de interés geológico singular dada su ubicación en una región donde son muy escasas las manifestaciones kársticas y debido a la gran variedad de espeleotemas desarrollados en su interior. Se localiza en el Macizo Ibérico, en concreto, en el sector Suroriental de la Zona Centroibérica dentro del Dominio de los Pliegues Verticales (según Ábalos et al., 2002) o del Dominio del Complejo Esquisto-grauváquico (según Pérez-Estaún et al., 2004) (Fig. 4.2)

La estructura de la zona de los Ibores se caracteriza por anticlinales y sinclinales de escala kilométrica que afectan a todos los materiales desde el Neoproterozoico al Silúrico (Fig. 4.3). Estas estructuras tienen una dirección NO-SE y se formaron durante la primera fase de deformación de la orogenia Varisca. Se trata de pliegues poliarmónicos subverticales con dirección N150°E, con geometría en caja y ligeramente vergentes hacia el SO. Asociados a estos grandes pliegues se reconocen pliegues de segundo orden con la misma geometría y orientación que los mayores (IGME, 1984).



LEYENDA

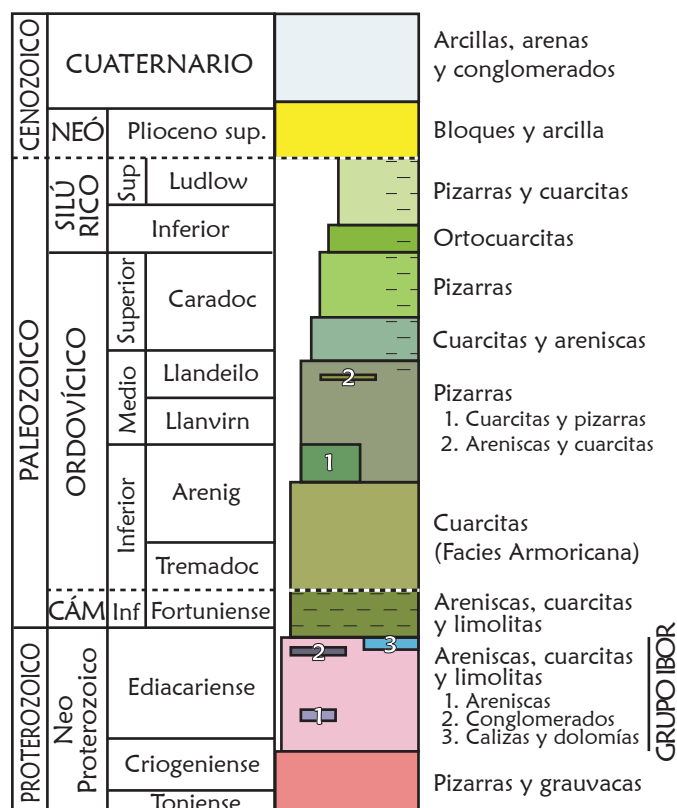
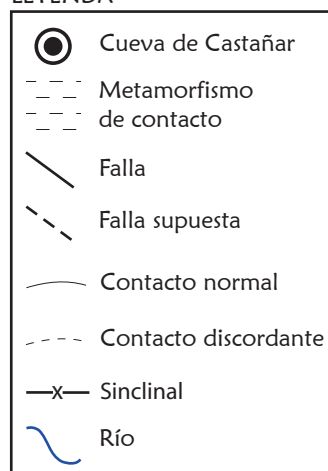


Figura 4.3. Mapa geológico de Castañar de Ibor. El corte A-A' queda representado en la figura 4.4. Modificado de IGME (1984). Las edades corresponden a las de la Tabla Cronoestratigráfica de la IUGS (2010).

Sobreimpuesto a esta estructura se observa un sistema de fallas y fracturas, en el que las fallas principales son de dirección variable ESE a EO y desplazamiento normal-sinistral, y un conjunto las fallas conjugadas tienen dirección NE a NNE. Otro sistema de fallas longitudinal a los pliegues, y de dirección NO aparece típicamente asociado a las charnelas de los mismos (IGME, 1984).

El relieve Apalachiano del área es debido a su evolución post-varisca, que incluye el levantamiento y exhumación progresiva del basamento Varisco y la subsidencia de la Cuenca del Tajo durante el Terciario.

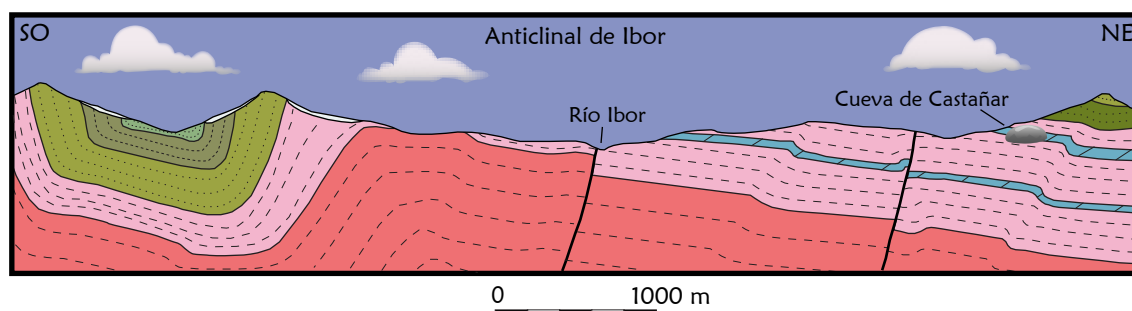


Figura 4.4. Corte geológico correspondiente al segmento A-A' del mapa geológico de la figura 4.3. Misma leyenda. Modificado de Alonso-Zarza et al. (2005).

En el núcleo de los anticlinales anteriormente descritos, afloran materiales de naturaleza pelítico-grauváquica con intercalaciones de rocas carbonáticas de edad Neoproterozoico-Cámbrico inferior, mientras que en los sinclinales aflora una secuencia siliciclástica ordovícico-silúrica que comienza con la Cuarcita Armoricana (Fig. 4.4). El contacto entre ambos es discordante existiendo un hiato que abarca al menos el Cámbrico medio y superior, observándose también la ausencia local de parte de la serie del Precámbrico-Cámbrico inferior. El Precámbrico en este sector se puede dividir en dos grupos: el Grupo Domo Extremeño en la parte inferior y el Grupo Ibor en la parte superior (Álvarez Nava et al., 1988).

La Cueva de Castañar se desarrolla en un tramo dolomítico perteneciente a la parte superior del Grupo Ibor. Este grupo está formado por una alternancia de pizarras, areniscas y grauvacas con intercalaciones de niveles carbonáticos (dolomías y magnesitas) depositados en una plataforma mixta (Palacios Medrano, 2005) situada en el margen continental del norte de Gondwana durante el Neoproterozoico. Los niveles dolomíticos en los que se ha desarrollado la cueva han sido recientemente atribuidos al Ediacárico terminal gracias a la presencia de restos fósiles del género *Cloudina*, uno de los primeros organismos con exoesqueleto

mineralizado. Se trata de elementos con forma de embudo que se apilan para formar un tubo y que son interpretados como el esqueleto externo de los primeros metazoos (Cortijo *et al.*, 2010).

4.2.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CUEVA DE CASTAÑAR

4.2.3.1. Introducción

La Cueva de Castañar se sitúa en la zona vadosa superior de un sistema kárstico de características especiales debido a la naturaleza de las rocas que forman el sustrato. Esta cueva es turística desde el año 1997. En el año 2004, por ejemplo, recibió 1508 personas organizadas en 189 grupos (Fernández-Cortés *et al.*, 2009). En este momento las visitas no están permitidas, salvo las imprescindibles para mantenimiento e investigación.

Es una cavidad laberíntica subhorizontal de dimensiones reducidas, se conocen 2.135 m de recorrido. Está formada por salas y galerías de escasa altura que se encuentran a una media de 20 m bajo el nivel de la superficie. Posee una variedad inusual de espeleotemas. Sus variadas mineralogías, texturas y geoquímica reflejan una compleja relación entre la roca caja y la composición del agua de la cueva.

Este sistema kárstico presenta un claro control litológico y estructural en su desarrollo ya que la red de galerías de la cueva sigue una orientación N150°E, y las distintas salas presentan morfología en cofre condicionados por los pliegues de escala decamétrica a métrica que afectan a la serie neoproterozoica.

En la cueva la presencia de agua es continua, aunque escasa, durante todo el año, sin embargo, la estacionalidad del exterior se deja notar en el interior. El suelo de la cueva aparece cubierto de agua en algunas zonas durante las épocas húmedas mientras que los pequeños lagos existentes en la cueva varían su nivel dependiendo de las condiciones de humedad o aridez que se den en el exterior, pudiendo llegar a secarse. Estas variaciones también quedan reflejadas en los goteos.

La composición química de las aguas está controlada por la mineralogía de la roca caja y por el tiempo de transición hasta alcanzar la cavidad. Los estudios de Sánchez-Moral *et al.* (2006) y Lario *et al.* (2006), exponen que la naturaleza de las aguas es esencialmente de tipo Mg^{2+} - Ca^{2+} - HCO_3^- debido a su circulación

por zonas dolomíticas. En las zonas donde las aguas hacen un recorrido más lento, el contenido en Mg aumenta por la mayor interacción con la roca caja. En general son aguas próximas al equilibrio, o ligeramente sobresaturadas en calcita y subsaturadas en aragonito o sobresaturadas en ambos, pero siempre subsaturadas en carbonatos magnésicos. Dado que la temperatura es constante todo el año, el límite para la precipitación o disolución mineral lo da la PCO_2 (Muñoz-Barco *et al.*, 2006).

Los parámetros ambientales de la Cueva de Castañar han sido estudiados por un equipo del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Después de un año de monitorización continua de estos parámetros, se pudo ver que la cueva tiene una gran estabilidad microambiental durante todo el año siendo la temperatura media 16.94°C con una oscilación de 0.09°C y la concentración media de CO_2 de 3680 ppm con un máximo de oscilación anual de 1120 ppm (Sánchez-Moral *et al.*, 2006). Dada la baja conductividad de la roca encajante la humedad relativa del aire se mantiene en valores mayores del 99.5% todo el año (Muñoz-Barco *et al.*, 2006). Por todo ello la cueva se clasificó como un ambiente subterráneo de baja energía en el cual la tasa de intercambio energético con el exterior es mínima (Lario *et al.*, 2006). Tanto los parámetros ambientales como los hidroquímicos se mantienen bastante estables a lo largo de todo el año.

En el artículo presentado a continuación se analizan conjuntamente la morfología de la cueva, sus espeleotemas, las características diagenéticas y se hace una aproximación a la edad de formación de la cueva. Se discuten los principales controles en la cueva y el desarrollo de espeleotemas. Dicho artículo sirve para presentar un encuadre más completo de la cueva y de los espeleotemas estudiados en esta Tesis.

4.2.3.2. Ana M. Alonso-Zarza, Andrea Martín-Pérez, Rebeca Martín-García, Inma Gil-Peña, Alfonso Meléndez, Esperanza Martínez-Flores, John Hellstrom, y Pedro Muñoz-Barco (2011). Structural and host rock controls on the distribution, morphology and mineralogy of speleothems in the Castañar Cave (Spain). Geological Magazine, 148: 211-225.

Structural and host rock controls on the distribution, morphology and mineralogy of speleothems in the Castañar Cave (Spain)

ANA M. ALONSO-ZARZA^{*†}, ANDREA MARTÍN-PÉREZ^{*},
REBECA MARTÍN-GARCÍA^{*}, INMA GIL-PEÑA[‡], ALFONSO MELÉNDEZ[§],
ESPERANZA MARTÍNEZ-FLORES[¶], JOHN HELLSTROM^{||} &
PEDRO MUÑOZ-BARCO[¶]

^{*}Dpto. Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Geológicas-Instituto de Geología Económica, Universidad Complutense de Madrid-CSIC, 28040, Spain

[‡]Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Ríos Rosas 23, 28003 Madrid, Spain

[§]Dpto. Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

[¶]Consejería de Industria, Energía y Medio Ambiente, Junta de Extremadura, Paseo de Roma, s/n 06800, Mérida, Spain

^{||}School of Earth Sciences, The University of Melbourne, Victoria 3010, Australia

(Received 16 February 2010; accepted 4 May 2010; first published online 28 June 2010)

Abstract – The Castañar Cave (central western Spain) formed in mixed carbonate–siliciclastic rocks of Neoproterozoic age. The host rock is finely bedded and shows a complex network of folds and fractures, with a prevalent N150E strike. This structure controlled the development and the maze pattern of the cave, as well as its main water routes. The cave formed more than 350 ka ago as the result of both the dissolution of interbedded carbonates and weathering of siliciclastic beds, which also promoted collapse of the overlying host rock. At present it is a totally vadose hypergenic cave, but its initial development could have been phreatic. The cave's speleothems vary widely in their morphology and mineralogy. In general, massive speleothems (stalactites, stalagmites, flowstones, etc.) are associated with the main fractures of the cave and bedding planes. These discontinuities offer a fairly continuous water supply. Other branching, fibrous, mostly aragonite speleothems, commonly occur in the steeper cave walls and were produced by capillary seepage or drip water. Detailed petrographical and isotope analyses indicate that both aragonite and calcite precipitated as primary minerals in the cave waters. Primary calcite precipitated in waters of low magnesium content, whereas aragonite precipitated from magnesium-rich waters. Differences in isotope values for calcite (-5.2‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and -9.6‰ for $\delta^{13}\text{C}$) and aragonite ($\delta^{18}\text{O}$ of -4.5‰ and $\delta^{13}\text{C}$ of -3.5‰) can be explained by the fact that the more unstable mineral (aragonite) tends to incorporate the heavier C isotope to stabilize its structure or that aragonite precipitates in heavier waters. Changes in the water supply and the chemistry and instability of aragonite caused: (1) inversion of aragonite to calcite, which led to the transformation of aragonite needles into coarse calcite mosaics, (2) micritization, which appears as films or crusts of powdery, opaque calcite, and (3) dissolution. Dolomite, huntite, magnesite and sepiolite were identified within moonmilk deposits and crusts. Moonmilk occurs as a soft, white powder deposit on different types of speleothems, but mostly on aragonite formations. Huntite and magnesite formed as primary minerals, whereas dolomite arose via the replacement of both huntite and aragonite. Owing to its variety of speleothems and location in an area of scarce karstic features, the Castañar Cave was declared a Natural Monument in 1997 and is presently the target of a protection and research programme. Although the main products formed in the cave and their processes are relatively well known, further radiometric data are needed to better constrain the timing of these processes. For example, it is difficult to understand why some aragonite speleothems around 350 ka old have not yet given way to calcite, which indicates that the environmental setting of the cave is still not fully understood.

Keywords: Castañar Cave, structure, speleothems, aragonite, calcite, diagenesis.

1. Introduction

Caves formed by karst processes have for many years attracted the attention of geomorphologists, mineralogists, petrologists, and archaeologists, among other scientists. Ford & Williams (2007) defined karst as 'comprising terrain with distinctive hydrology and landforms that arise from a combination of high rock solubility and well developed secondary (fracture) porosity'. In an earlier definition, karst is

also considered as a diagenetic facies (Esteban & Klappa, 1983). The source of water is a criterion to differentiate between hypogenic cave waters, in which water is sourced from below (Klimchouk, 2009), and hypergenic caves, such as Castañar, which are recharged from the surface. With these concepts in mind, it is clear that the formation of a karstic cave will be controlled by the solubility, permeability, hydrogeology, structure and composition of the host rock and by the climatic conditions. All this will control not only the characteristics of the cave (e.g. size, morphology, hydrology) but also the type,

[†]Author for correspondence: alonsoza@geo.ucm.es

mineralogy and texture of the speleothems that form within the cave. Speleothems are mineral deposits found in caves which archive records of past climate and environmental evolution, such as changes in rainfall amount, soil activity or carbon cycle, including sequestration of CO₂ (Frisia & Borsato, 2010). In addition, speleothems can be affected by a variety of diagenetic processes (Martín-García, Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2009), which also imprint their features, obliterating or adding more details to the palaeoenvironmental evolution and diagenesis.

The Castañar Cave in west-central Spain is an outstanding karst system developed in an area where surface landforms (exokarst) are scarce. This is because the host rock consists predominantly of shales and greywackes with a few interbedded iron-rich dolostones and magnesites, all of them of Neoproterozoic age. Under the surface, the Castañar Cave shows an intricate maze morphology and an unusually large variety of speleothems, whose different mineralogies, textures and geochemical signals reflect a complex relationship between host rock and cave water composition. This integrated study addresses the morphology of the cave, its speleothems, diagenetic features and an approach to the possible time of formation of the cave. We discuss major controls on cave and speleothem development. Our discussion on the diagenetic features of the speleothems questions the validity of some types of speleothems for palaeoenvironmental studies.

2. Geological setting

The Castañar Cave is located in the eastern Iberian Massif (west-central sector of the Iberian Peninsula) (Fig. 1) at the northern foothill of the Villuercas Range (Villuercas peak, 1601 m). The climate of the area is mild continental with Mediterranean influence. Mean annual temperature in the Castañar area is about 16 °C, and annual thermal oscillation is in the order of 20 °C. Precipitation shows strong interannual and seasonal variability, with a mean annual rainfall amount of 750 mm mainly concentrated in winter (Ninyerola, Pons & Roure, 2005).

From the geological perspective, the study area is located in the Central Iberian Zone of the Iberian Massif, specifically in the Ibor antiform of the Domain of Vertical Folds (Díez-Balda, Vegas & González-Lodeiro, 1990). Neoproterozoic to Lower Cambrian sedimentary rocks crop out in the core of this Variscan structure (Fig. 2). These rocks can be divided into two large stratigraphic units, the Domo Extremeño Group and Ibor Group (Álvarez Nava *et al.* 1988), separated by an unconformity. Both units are mainly composed of shales and greywackes, but the Ibor Group includes carbonate beds close to the Neoproterozoic–Cambrian boundary. The Ordovician and Silurian siliciclastic sequence, beginning with the transgressive Armorican

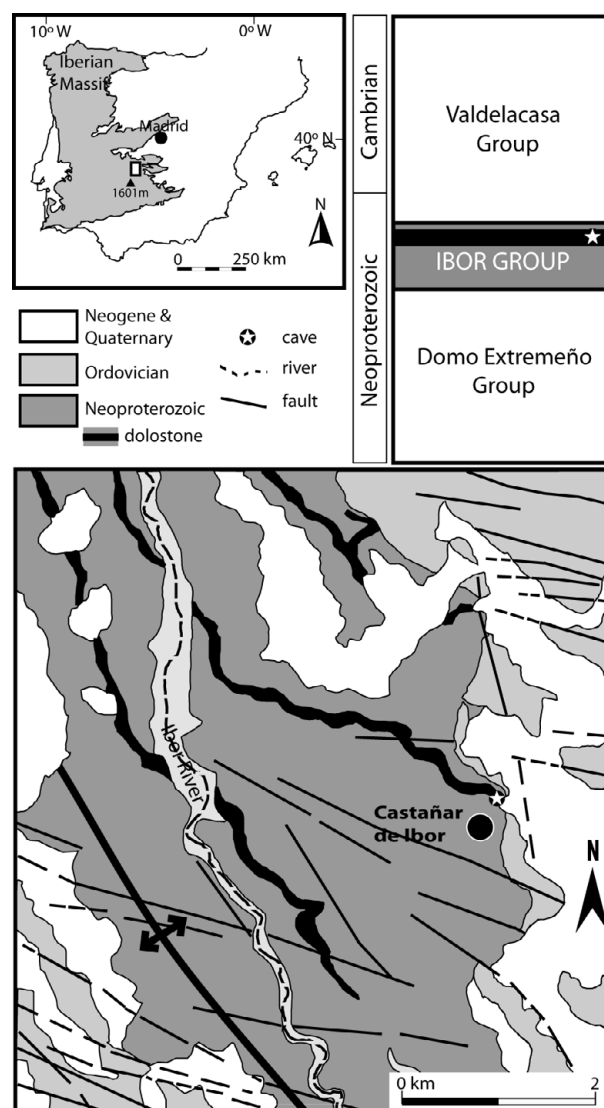


Figure 1. Location and geological and stratigraphical setting data for the Castañar Cave.

Quartzite, unconformably overlies the Ibor Group (Fig. 2).

The shallow marine uppermost Neoproterozoic sediments of the Ibor Group host the Castañar Cave. They consist of alternations of shales, sandstones and greywackes (Fig. 3a), with intercalations of decimetre- to metre-thick carbonate levels (dolostones and magnesites) (Fig. 3b). As a consequence of erosion linked to the Lower Ordovician unconformity, these carbonate levels are not present in the western limb of the Ibor antiform (Fig. 2). Main structures in this area are Variscan in age. Neoproterozoic rocks do not show complex deformation and lack significant metamorphism.

The Appalachian relief of the area is the outcome of its post-Variscan evolution. This includes uplifting and progressive exhumation of the Variscan basement, subsidence of the adjacent Tajo Basin during the Tertiary and gradual dissection by the drainage pattern. Homoclinal ridges of the Armorican Quartzites stand out over abrasion surfaces cutting across Neoproterozoic

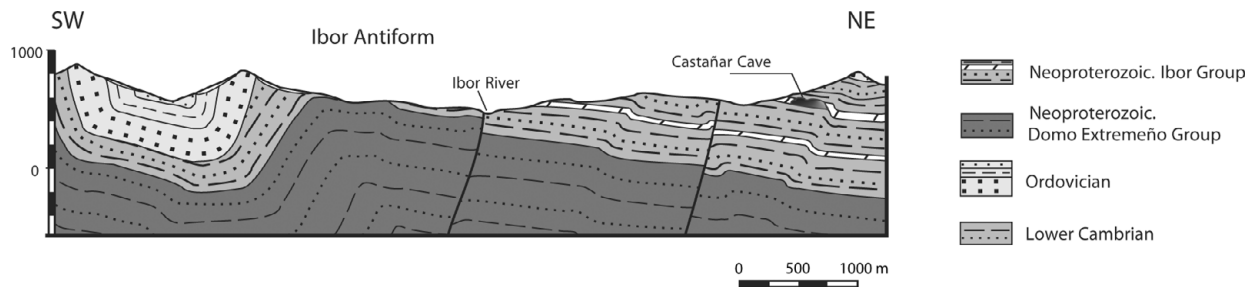


Figure 2. Geological cross-section through the Ibor Antiform. The location of the cave within the carbonates of the Ibor Group is indicated.

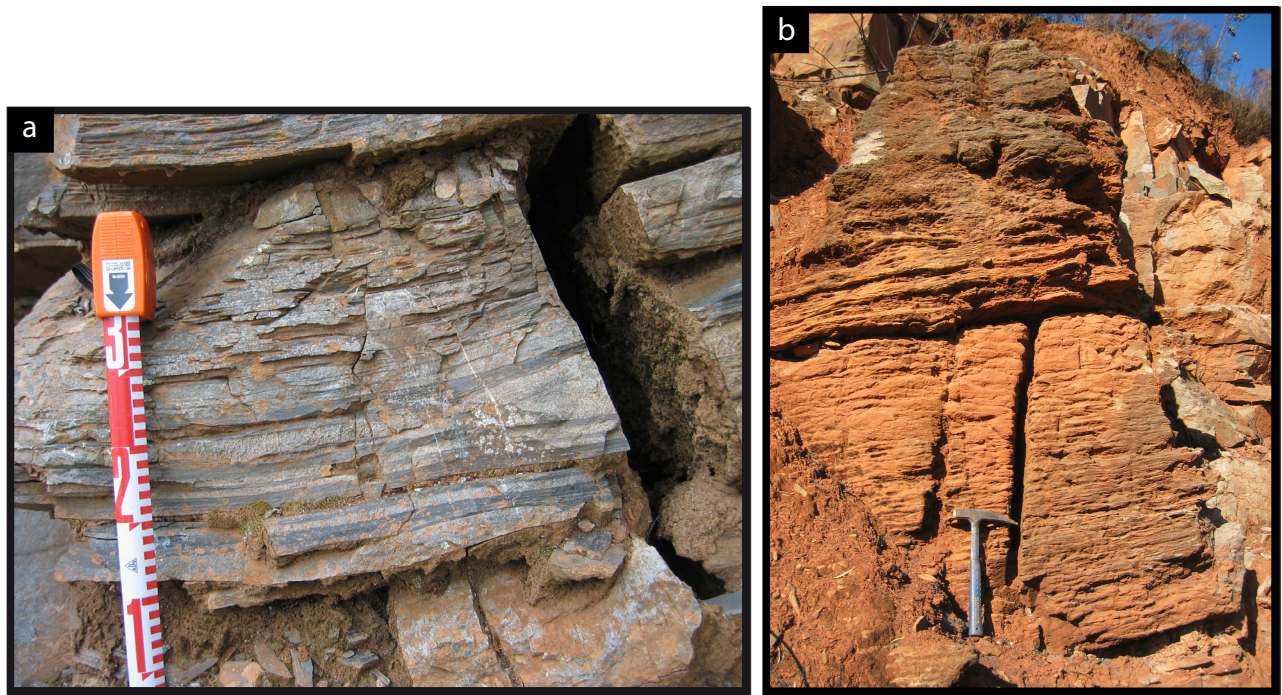


Figure 3. Neoproterozoic sediments of the Ibor Group. (a) Detritic sediments: shales and sandstones. (b) Carbonates, mainly dolostones showing no signs of magnesite. Note the thin stratification. Hammer length is 33 cm. For a colour version of this figure, please see online appendix at <http://www.cambridge.org/journals/geo>.

rocks. Remains of a thin and extensive alluvial cover of quartz gravels, designated as ‘Rañas’ and generally attributed to the Plio-Quaternary, are locally preserved on these flat surfaces (Martínez-Flores, 2005). These alluvial deposits are located about 150 m above the present Ibor River. The only exokarstic forms present are solution flutes (‘rillenkarren’) formed on the carbonates of the Ibor Group.

The Ibor antiform is a polyharmonic fold, trending N150E. The Ordovician–Silurian sequence exhibits a general box fold geometry slightly verging to the SW. Carbonate Neoproterozoic levels reproduce this fold geometry on a decametric scale. Axial planar cleavage occurs as a penetrative structure mainly in shales.

Longitudinal and transverse fault and fracture systems are superimposed on the folding structure. Main faults are sinistral-normal faults trending ESE to E–W, conjugated with secondary NE to NNE faults. NW faults are typically associated with the hinge areas of the folds. Minor fractures reproduce similar orientations, and a N060E joint set is also present.

3. Methodology

Field study of the surrounding area including stratigraphical/petrological and structural work was carried out in order to get a better knowledge of the lithology and structure of the host rock. Studies within the cave include the characterization of the structure of the different rooms as well as the distribution of the different types of speleothems and their sampling. Thin-sections of speleothems of different morphologies were examined by petrographic microscopy. Due to their fragility, the speleothem samples were embedded in a resin containing Epofer EX 401 and Epofer E 432 in a vacuum system. Mineralogical characterization was done by X-ray diffraction using a Philips PW-1710 XRD system operating at 40 kV and 30 mA, at 2°/min, with monochromated CuK α radiation. XRD spectra were obtained from 2 to 66° 2 θ . The different morphologies of speleothems were selected for stable isotope analyses. Only monomineral samples either of calcite or aragonite were used. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values

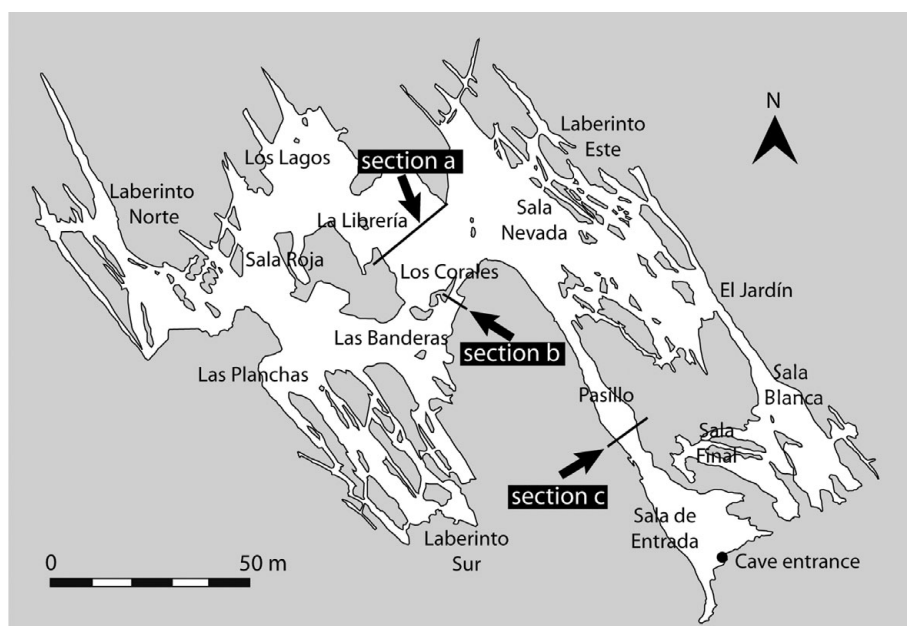


Figure 4. Map of the cave showing the names and locations of its rooms. Arrows indicate the positions of the cross-sections of the galleries shown in Figure 7.

of these powdered samples were later determined at the Stable Isotope Laboratory, Salamanca University, after reacting with 100 % phosphoric acid and using a SIRA series II spectrometer supplied by VG Isotech. U–Th dating was undertaken on samples between 5 and 100 mg cut from the speleothems by dental drill, using the procedure described by Hellstrom (2003). Only samples composed of aragonite or primary calcite were selected. Radiometric analysis used a Nu Instruments multi-collector ICP-MS at the School of Earth Sciences of the University of Melbourne.

4. Castañar Cave

The Castañar Cave consists of an intricate network of subhorizontal galleries and rooms. These main ‘rooms’ (Spanish: Salas) have been designated: El Jardín, Nevada, Blanca, La Librería, El Pasillo, Las Banderas, Los Lagos, Las Planchas, Los Corales, Roja and Laberintos N and E (Fig. 4). The entrance to the Cave is situated 590 m above sea level, whereas its lower passage (Sala Los Lagos) lies at 554 m a.s.l. The depth of the galleries with respect to the present topography ranges between 15 to 55 m. In general, the galleries are narrow (a few metres wide) and about 2 m high, although some chambers such as La Librería are larger. The cave passages and rooms form a network that follows the N150E orientation of the host rock structure (Fig. 4) and the different chambers reproduce the geometry of the decametre-scale folds that affect the strata of Iber Group deposits. This network or labyrinthine cave pattern together with the fine-scale stratification of greywackes, shales, dolostones and magnesites indicate clear structural and lithological control on the formation of the cave’s cavities. Narrow corridors such as El Jardín gallery developed in the

core of small anticlines (metre-scale). In this case, the dolostone bed has been dissolved and shales are found in the floor as fallen blocks and forming the roof of the chamber. In La Librería, the core of the anticline is also dissolved and collapsed, but since the flanks of the anticline show less dipping, this room is much wider. These maze patterns are common in caves in which water is sourced by diffuse recharge through overlying and/or underlying insoluble rocks, such as summarized by Palmer (2007). In these caves there is also a strong structural control. Bedding, fractures and cleavage planes are the main paths for water circulation, promoting weathering of the host rock and preferential alignments in speleothem growth.

The mean temperature of the cave is 16.94 °C and it shows a yearly variation of only 0.09°. Mean CO₂ concentration in the cave atmosphere is 3680 ppm, with an annual oscillation of 1120 ppm. Relative humidity approaches 100 % (Sánchez-Moral *et al.* 2006). At present there is no flowing water in the cave, although there are three small pools, and drip and capillary seepage water occur throughout the cave. The mean pH of the cave water is 7.8 and its chemical composition is stable over the year, being rich in Mg²⁺, Ca²⁺ and HCO₃[−]. Ca/Mg ratio varies through the year and depends on whether they are pool or dripping waters. For example, the ratio in the Superior lake of the Lagos room varies between 0.54 and 0.93, whereas in dripping waters they are > 1 in the Nevada and Librería rooms and < 1 in El Jardín and Blanca rooms (Sánchez-Moral *et al.* 2006). Cave waters are close to saturation (± 0.25) or oversaturated (< 0.25) in calcite, dolomite and aragonite and approaching equilibrium or slight undersaturation of magnesite, whereas they are undersaturated in huntite and hydromagnesite.

Table 1. Mineralogy, texture and diagenetic processes of the Castañar Cave speleothems

Type	Size	Mineralogy	Texture	Diagenetic processes	Figure
Branching					
Frostwork	1 mm–5 cm	A, Dd	Fibrous–radial	Dolomitization	5a
Anthodites	cm–dm	A, Cd	Fibrous	Micritization	5b
Helictites	cm–dm	A, Cd	Fibrous, prismatic, mosaic	Calcitization, dissolution	5c
Massive					
Stalactites	cm–m	C, A, Cd	Prismatic, fibrous, mosaic	Calcitization, micritization, dissolution, cementation	5d
Stalagmites	cm–dm	A, Cd	Fibrous, mosaic	Calcitization, micritization, dissolution, cementation	5e
Columns	dm–m	C, A, Cd	Prismatic, fibrous, mosaic	Calcitization, micritization, dissolution, cementation	5f
Draperies	dm–m	C, A, Cd, Dd	Prismatic, fibrous, mosaic, spheroidal	Calcitization, micritization, dissolution, cementation, dolomitization	5g
Flowstone	m	C, A, Cd	Prismatic, fibrous, mosaic	Calcitization, micritization, dissolution, cementation	5h
Other					
Popcorn	cm–dm	A, Cd	Fibrous, mosaic	Cementation, calcitization	6a
Pool	m	A, C, Cd	Fibrous, mosaic	Calcitization, cementation	6b
Gours	cm	C,	Prismatic, dog teeth	Cementation	6c
Rafts	mm	C	Fibrous	None	6d
Crusts	mm–cm	A, D, Dd, H, M, S	Fibrous, micritic (H, M), spheroidal (D)	Dolomitization	6e
Moonmilk	mm–cm	H, M, Dd, S	Micritic, spheroidal	Dolomitization	6f

A – aragonite; C – calcite; D – dolomite; H – huntite; M – magnesite; S – sepiolite; d – diagenetic mineral.

5. The speleothems of Castañar Cave

5.a. Types

The cave contains a wide variety of speleothems, which according to Hill & Forti (1997) may be classified as: frostwork, anthodites, helictites, stalactites, stalagmites, columns, draperies, flowstones, coralloids, crusts, gours, pool deposits, rafts and moonmilk (Table 1).

Aragonite frostwork is the most common speleothem in the Castañar Cave (Fig. 5a). This acicular white speleothem grows by radiating from a common point on the walls. Sometimes frostworks are isolated but usually they cover large wall surfaces. Anthodites are aragonite speleothems that look like flowers (Fig. 5b). These form as clusters of aragonite needles or calcite after aragonite. Anthodites nucleate either directly on the host rock or on any other type of speleothem. Helictites are contorted speleothems that twist in any direction (Fig. 5c). They grow from the ceilings or walls of the cave and are mainly composed of aragonite or calcite after aragonite.

Stalactites show a conical shape (Fig. 5d). They have a central channel and are usually comprised of calcite or aragonite. Stalagmites (Fig. 5e) are formed on the floor and are fed by a thin film of water formed from the splashing droplets and do not have a central channel. They are composed of aragonite and calcite and do not necessarily correspond mineralogically to their counterpart stalactites. Columns are formed when a stalactite and stalagmite meet and grow together (Fig. 5f); they can be composed of both calcite and aragonite.

Draperies are curtain-like speleothems that hang from the ceilings and inclined walls and form along discontinuities like faults or diaclasses (Fig. 5g). Draperies are comprised mainly of large calcite crystals.

Flowstones are large speleothems formed by a continuous water flux (Fig. 5h). They occur on walls and usually reach the floor and may cover previous speleothems. Their mineralogy is mostly calcite.

Aragonite coralloids (also called popcorns) are globular-like speleothems that occur on the floor, especially of fossil pools (Fig. 6a).

Gours are calcite barriers that form perpendicular to the stream flow on inclined surfaces forming cascading series of barriers and cascading series of pools (Fig. 6b).

Pools are small lakes that form on the cave floor (Fig. 6c). Pool deposits include different morphologies like bottom-nucleated aragonite fans, dog-tooth calcite crystals and raft deposits. Both dog-tooth crystals and raft deposits are only found in pools and do not form part of other speleothems. Rafts are rare in the Castañar Cave; they consist of thin planar calcite crystals that precipitate at the water–air interface. These crystals may join to form a crust on the surface of pool waters and eventually sink to the bottom (Fig. 6d).

Crusts grow over the fallen blocks of dolostones and shales (Fig. 6e). They are comprised of aragonite needles that are usually covered by dolomite, huntite and other magnesium-rich minerals.

Moonmilk (Fig. 6f) is a speleothem formed by microcrystalline aggregates of variable composition which contains variable amounts of intercrystalline water modifying its properties from plastic to powdery masses (Hill & Forti, 1997). In this cave, moonmilk forms white plastic masses which contain between 25 to 40 % water. It is formed by huntite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_4$, magnesite MgCO_3 and dolomite, and in smaller amounts hydromagnesite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ and sepiolite $(\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}))$. No calcite has been found within the moonmilk. Aragonite can be present in moonmilk deposits because these very often form on fibrous aragonite speleothems.

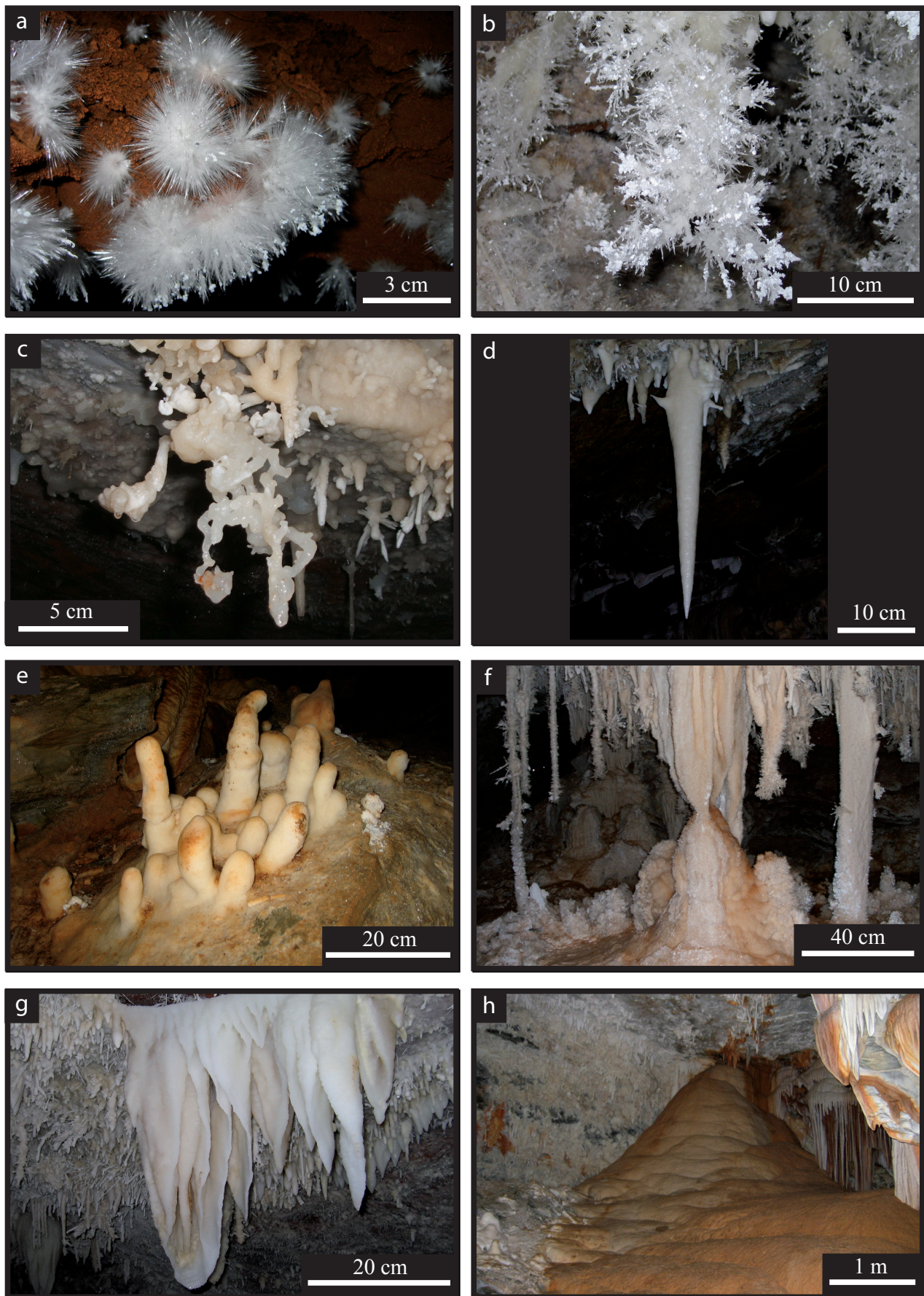


Figure 5. Speleothems of the Castañar cave: (a) frostwork; (b) anthodite; (c) helictite; (d) stalactite; (e) stalagmites; (f) group of speleothems including stalactites, stalagmites, draperies and columns (right); (g) draperies; (h) flowstone. For a colour version of this figure, please see online appendix at <http://www.cambridge.org/journals/geo>.

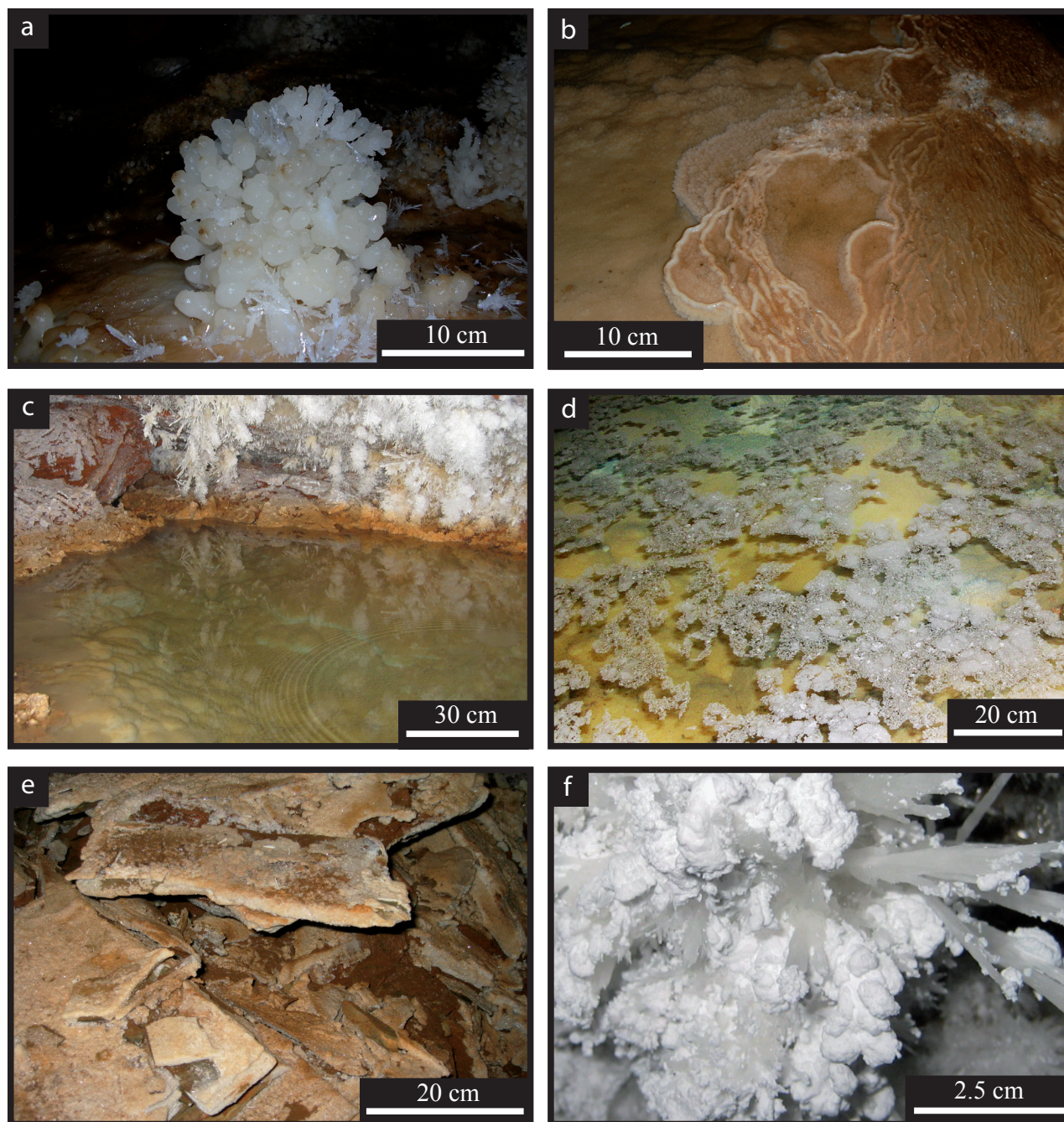


Figure 6. Speleothems of the Castañar cave (cont.): (a) coralloid; (b) gour; (c) pool; (d) rafts; (e) crusts; (f) moonmilk. For a colour version of this figure, please see online appendix at <http://www.cambridge.org/journals/geo>.

5.b. Spatial distribution

The speleothems in the Castañar Cave can be grouped into branching, massive and other (Table 1). The distribution of these types of speleothem is related directly to the morphology of the area where they form, the host rock structure and the amount of available water.

In general, massive speleothems (stalactites, draperies, flowstones, etc.) are associated with the two main fracture systems (N150E and N035E) and the bedding planes of the host rock striking N150, 20–70° dipping toward SE or NW, depending on the limb. Through

these discontinuities in the rock, water infiltrates to form the larger speleothems such as those of La Librería (Fig. 7a).

Branching and fibrous speleothems (helictites, anthurites, etc.) form directly from the host rock or red clays. The most delicate and fibrous speleothems nucleate directly from the red clays, while the larger branching speleothems grow directly on the host rock or on massive speleothems (Fig. 7b). Both fibrous and branching types mainly occur on the eastern walls of the rooms (Fig. 7a–c), which usually correspond to the more steep limbs of the folds found within the cave (Fig. 7c). A detailed description and characterization

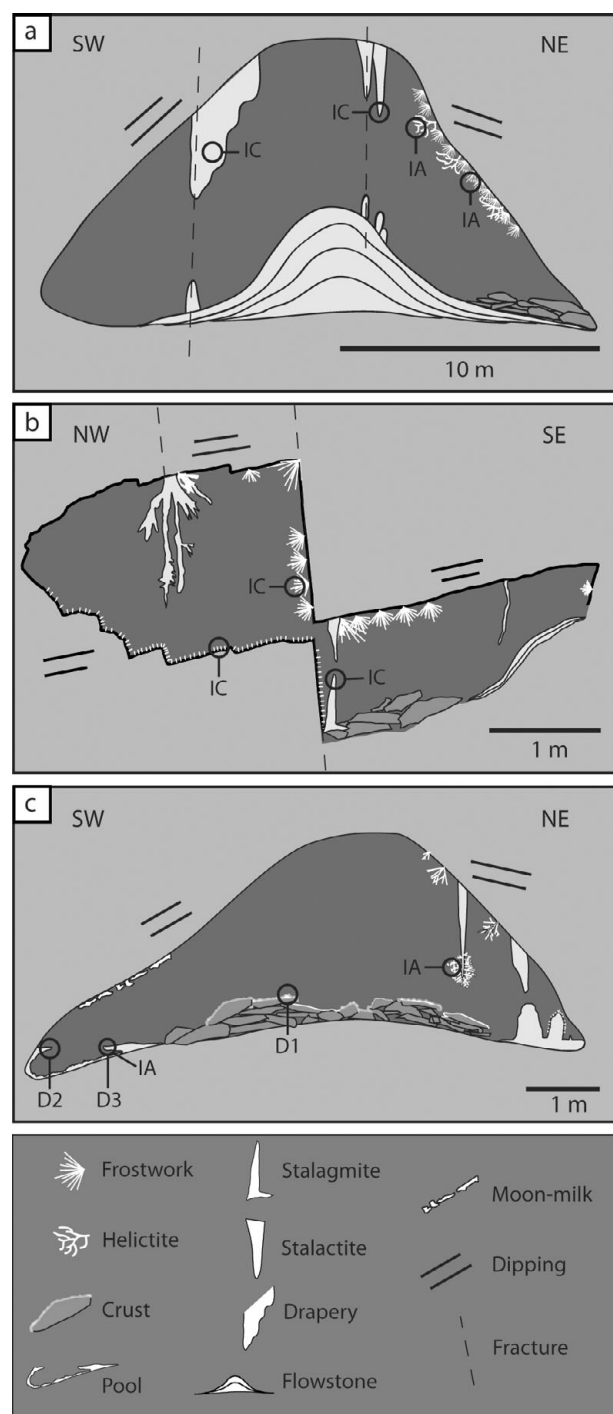


Figure 7. Cross-section sketches of (a) La Librería, (b) Los Corales and (c) El Pasillo. Note that branching and fibrous speleothems form on the steeper walls. Location of the cross-sections are indicated in the map in Figure 4. The position of the samples taken for analyses is also indicated. IA – isotopes from aragonite samples, IC – isotopes from calcite samples; D1, D2 and D3 – samples used for dating.

of similar speleothems was carried out by Cabrol & Mangin (2000) in the Grotte de Clamouse in France. These speleothems are commonly formed by aragonite.

Moonmilk develops over any other speleothems and crusts (Fig. 7c). Usually the softer and wetter moonmilk appears over the branching speleothems, but moonmilk can appear on any type of speleothem.

5.c. Petrography

The speleothems of the Castañar Cave are mainly formed of aragonite, low Mg calcite (LMC) or both, but no high Mg calcite (HMC) has been found. Moonmilk is formed by magnesium carbonates, such as dolomite, huntite and magnesite (Table 1). This is an interesting peculiar feature of the Castañar Cave, since 95 % of the cave minerals of the world are calcite and aragonite (Onac, 2005).

Aragonite appears as acicular crystals with a length to width ratio $\geq 6:1$. Both macro- and microscopically, these crystals are shiny and transparent; under the microscope they are arranged as fans growing out from a common point (Fig. 8a), causing splitting, which is very common in aragonite crystals (Self & Hill, 2003). The fans cross each other forming different types of speleothems such as soda straws, stalactites, anthodites or crusts. Although in most caves aragonite speleothems are scarcer than their calcite counterparts, they have been commonly described in caves whose host rocks are dolostones, such as the Grotte de Clamouse in France (Cabrol & Coudray, 1982). Aragonite is also the dominant mineral in the Ochťiná Aragonite Cave in Slovakia (Bosák *et al.* 2002), whose host rocks are limestones altered metasomatically to ankerites/siderites.

In some speleothems, calcite is difficult to differentiate from aragonite, even though calcite is less bright and is often brownish in colour. Under the microscope, calcite speleothems consist of palisade calcite crystals 5 mm to 1 cm long, and 0.5 mm wide featuring undulating extinction (Fig. 8b) or of equant mosaics of small calcite crystals 0.1 to 1 mm wide. Primary calcite is found in stalactites, stalagmites, flowstones, draperies, gourds and rafts.

Both calcite and aragonite are considerably altered by diagenetic processes that have overprinted their primary features including mineralogy, texture and chemical composition. Aragonite fans easily transform to a mosaic of either equant or palisadic calcite, which may contain mineralogical or textural relics of aragonite (Martín-García, Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2009) (Fig. 8c). This inversion process of aragonite into its more stable polymorph, calcite, is common in caves containing aragonite, such as caves in France (Cabrol & Coudray, 1982; Frisia *et al.* 2002) or Korea (Woo & Choi, 2006). Inversion causes aragonite speleothems to look more massive and to lose their acicular texture.

Micritization affects both calcite and aragonite, whereby large crystals are transformed into smaller ones, less than 4 μm across (micrite) (Fig. 8d), converting the brilliant surface of speleothems into a powder and matte surface. Micritization is easily seen on both the outer surface of the speleothems and within them as continuous bands of micrite separating the calcite or aragonite growth bands (Fig. 8e). This micrite is formed when waters undersaturated in calcite and aragonite contact the speleothems. The mechanisms

of formation are twofold: the so-called condensation–corrosion which occurs in the presence of an aggressive condensed moisture over the rocks (Tarhule-Lips & Ford, 1998; Auler & Smart, 2004; Martín-García, Martín-Pérez & Alonso-Zarza, 2010), or the outcome of partial dissolution due to the waterflux seepage over the speleothems (Martín-García, Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2009). Other possible mechanisms such as bacterial degradation or HMC inversion to micrite LMC have been discarded because neither bacterial bodies nor HMC have been found within the micritized areas. These micritized bands may serve as an indicator of interruption periods of speleothem growth.

Dissolution is easily seen in the cave, both macro- and microscopically (Fig. 8f). It occurs in calcite and aragonite, and affects almost all types of speleothems, although gours and flowstones show only scarce dissolution features. Dissolution seems to be an advanced stage of micritization as it commonly occurs on powdery (micritized) speleothems with many small crystals preserved at the margins of the pores.

Huntite is the dominant mineral comprising moon-milk. Under the microscope, it appears as brown-blackish micritic masses (Fig. 8g) emitting bright green fluorescence under UV light. Huntite is comprised of randomly ordered flakes or platelets less than 5 μm in size. Magnesite also shows a micritic texture under the microscope appearing as rhombohedral crystals of 1 to 10 μm .

Dolomite forms spheroids and dumbbells 50–300 μm across in a fibrous-radial pattern with concentric bands (Fig. 8h). Dolomite spheroids may be observed between aragonite crystals, coalescing to form mosaics or even replacing aragonite. Dolomite shows different shapes of the crystal subunits, varying from rounded to rhombohedral morphologies commonly associated with huntite flakes and sepiolite fibres. Sepiolite forms fibres a few microns wide and some microns long that together form films that intergrow with huntite, dolomite and magnesite.

6. Other cave deposits

Red clays coat important parts of the walls, floors and ceiling of the cave. Their colour contrasts with the whiteness of the speleothems. These clays are the only non-carbonate deposits, except for the sepiolite formed within the speleothems. The clays contain a variety of silicate minerals including: quartz, feldspars and clay minerals such as illite, smectite and minor amounts of kaolinite (Martín-Pérez *et al.* 2010). Iron oxides/hydroxides such as goethite and hematite have also been found. Their situation with respect to the speleothems is varied; in some cases they are directly coating the walls of some rooms and serve for nucleation and growth of other speleothems, but in other cases they are deposited on the speleothems. No fluvial deposits have been recognized.

Table 2. Mineralogy and stable isotopic values of the different types of speleothems

Speleothem type	M	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
Frostwork	A	−3.60	−9.63
Frostwork	A	−4.03	−9.32
Frostwork	A	−4.70	−8.50
Frostwork	A	−4.72	−9.12
Anthodite	A	−4.50	−8.00
Anthodite	A	−4.70	−8.30
Anthodite	A	−4.70	−8.70
Anthodite	A	−4.70	−8.70
Crust	A	−3.62	−9.80
Crust	A	−4.35	−9.36
Crust	A	−4.35	−10.36
Crust	A	−4.98	−9.84
Pool deposit	A	−5.70	−9.10
Crust	Cc	−4.30	−9.30
Drapery	Cc	−4.80	−9.00
Anthodite	Cc	−5.00	−10.20
Stalagmite	Cc	−5.20	−10.00
Stalagmite	Cc	−5.20	−8.20
Stalactite	Cc	−5.40	−9.20
Pool deposit	Cc	−6.40	−11.40

7. Isotope geochemistry

Figure 9 and Table 2 provide the stable isotope data obtained from the aragonite and calcite speleothems. Mean calcite values are −5.2 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and −9.6 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$. Aragonite shows mean $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of −4.5 ‰ and −3.5 ‰, respectively. The relatively heavier values obtained for aragonite may be explained by the following: (1) when aragonite and calcite precipitate in the same waters, aragonite contains more of the heavier isotopes because the more unstable polymorph tends to include the heavier isotopes to reduce the internal energy of the mineral and make the polymorph more stable (Morse & Mackenzie, 1990); (2) slow, constant and prolonged degassing processes also favour the incorporation of ^{13}C in the aragonite structure (Frisia *et al.* 2002); (3) aragonite may precipitate from waters enriched in the heavier isotopes. The lighter values of the stable isotopes of calcite with respect to aragonite from the same cave are common to other caves containing both minerals, such as the Grotte de Clamouse (Frisia *et al.* 2002) or Jungteogori Cave in Korea (Woo & Choi, 2006). The fact that some of the calcite speleothems show similar values to aragonite formations probably indicates that these calcites are neomorphic, formed after aragonite.

Among the aragonite speleothems, the lighter isotope values correspond to pool deposits and the heavier ones to frostwork growing on speleothems. This is also seen in calcites, in which the lighter values correspond to pools and the heavier ones to stalagmites. These differences may be explained by the fact that both dripping and infiltration waters are heavier than pool waters due to the possible degassing and subsequent fractionation to heavier values (Hendy, 1971). The fractionation in $\delta^{13}\text{C}$ could be an indication of the degree of ventilation of the cave (Scholz, Mühlinghaus & Mangini, 2009).

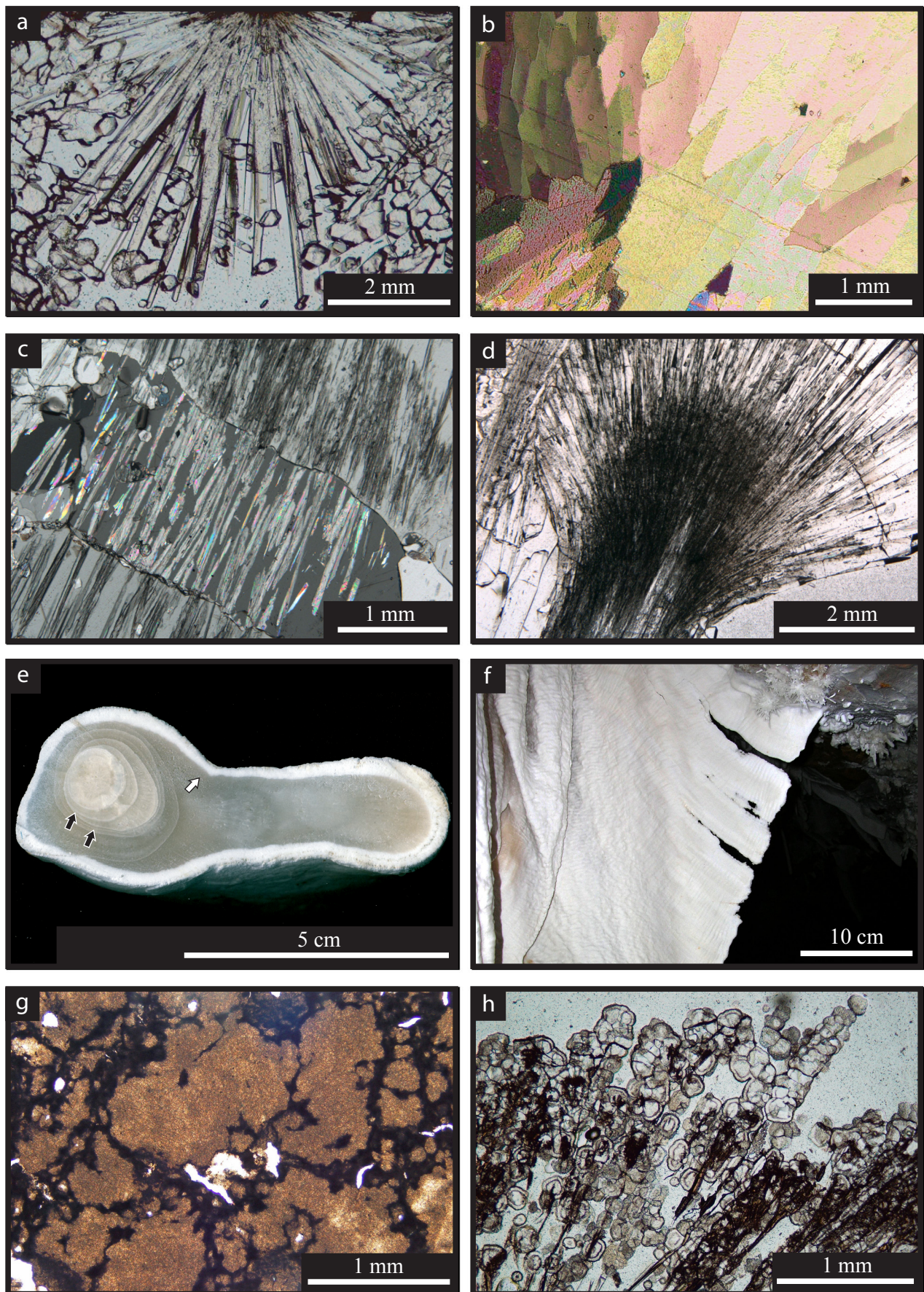


Figure 8. For caption see next page.

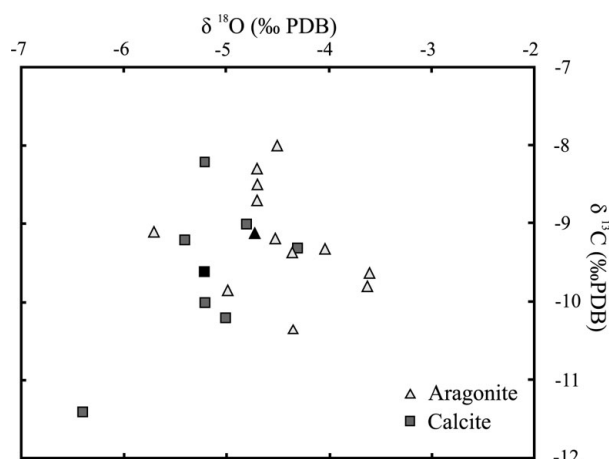


Figure 9. Stable isotope composition of some aragonite and calcite speleothems shown in Table 2.

8. Chronology

The complex mineralogy and texture of the speleothems makes it difficult to obtain numerical ages from which to infer their detailed chronology. Given the diagenetic changes the speleothems have undergone and the fact they are not well laminated, a more detailed study is needed. In this paper, however, we have tried to obtain an overall picture of the main stages of speleothem formation, though not all these stages may be represented in our set of radiometric data. U–Th activity ratio and age data are shown in Table 3. Dating diagenetically altered speleothem material does not offer clear results, so only data from unaltered samples are given here. Several previous U–Th dates had to be discarded on the basis of petrographic evidence of diagenetic alteration of the material. Sample D1 is the oldest dated speleothem and corresponds to an aragonite crust deposit formed on a block of shale. This sample probably reflects the early stages of development of the cave dominated by dissolution and collapse processes. Despite its ancient age (352.9 ka), the aragonite has not transformed to calcite. Samples D2, D3a and D3b correspond to aragonite deposits that formed in the small pools of two of the rooms; none of them shows any signs of transformation. The three samples indicate a chronology approaching 70 ka BP (Table 3). Their ages are 76.0, 71.2 and 77.7 ka, respectively (Table 3).

9. Discussion

9.a. Formation of the Castañar Cave

According to the classification scheme of Ford & Williams (2007), the Castañar Cave is a normal

meteoric water cave. The cave may be described as a perched karst system above the Ibor River, which today runs about 180 m below the cave entrance. The occurrence of dolostones and magnesian shales interbedded with highly weathered shales and greywackes indicates the water passed through non-carbonate insoluble rocks. Metre- to centimetre-scale interbedding of the different lithologies, a high degree of fracturing of both siliciclastics and carbonates, and geological structure controlled the overall development and subsequent morphology of the cavities, giving to the cave the characteristic maze pattern of caves that developed through fractures in terrains that also contain insoluble rocks (Palmer, 2007). A hypogenic origin of the cave is discarded in view of the described features. The Castañar Cave is at present a totally vadose system as is reflected by the morphology of its speleothems and by the distribution of the scarce water within the cave. Some phreatic forms that are eroded and partially incised occur, for example, in the Blanca gallery. Geological structure also controlled the distribution of the different types of speleothems, the more delicate forms occurring on the steeper walls of the cave, which correspond either to anticline limbs or fracture planes (Fig. 7). In addition, fine-grained siliciclastics from the host rock also controlled the slow circulation of capillary seepage waters in the vadose zone. This could have also promoted precipitation and dissolution in narrow fissures, as observed by Palmer & Palmer (2003) in Mammoth Cave. In Mammoth Cave, the caprock is composed of sandstones and shales, preventing the replenishment of soil CO₂ in the water that dissolved the limestones, so the CO₂ content of the water drops to near zero and the pH may reach 9. This determines that carbonate saturation can be reached despite low levels of CaCO₃ in the karstic waters.

The fact that the oldest dated speleothem occurs on a fallen block could indicate that collapses induced by the dissolution of carbonates and weathering of shales and greywackes, and perhaps also of the carbonates (Zupan-Hajna, 2003), played an important role in cave formation. Further, chronological data indicate active precipitation at least over the last 350 ka and until 70 ka. These periods correspond to the lower part of the Riss Glaciation or OIS 10 and to the base of the last Würm Glaciation, which corresponds to the upper part of OIS 5 and to the lower part of OIS 4. These chronological data, although sparse, have assigned most development of the cave's speleothems to cold periods of the Quaternary of the Iberian Peninsula (Silva *et al.* 2007). Nevertheless, more data are needed for a better climatic constraint of the Castañar Cave.

Figure 8. Petrography of the Castañar speleothems. (a) Micrograph of an aragonite fan. Plain-polarized light. (b) Micrograph of palisade calcite crystals. Cross-polarized light. (c) Image of the aragonite to calcite inversion process. Micrograph shows calcite crystals including acicular aragonite relics. Cross-polarized light. (d) Split aragonite crystals showing micritization. Plain-polarized light. (e) Hand sample of stalactite showing different stages of micritization. This process is easily seen on the outer surface (white arrow) but also in the inner parts (black arrows) marking growth bands of the speleothem. (f) Macroporosity in a drapery formed by dissolution. (g) Plain-polarized light micrograph of huntite micritic masses. (h) Dolomite spheroids over aragonite needles. Plain-polarized light. For a colour version of this figure, please see online appendix at <http://www.cambridge.org/journals/geo>.

Table 3. U–Th activity ratio and age data for four speleothem samples

Sample	Lab sample no., date	U (ngg ⁻¹)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(²³² Th/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	Age (ka)	(²³⁴ U/ ²³⁸ U) _i
D1	UMA02594, March 2009	11065	2.433(11)	2.138(5)	0.000143(01)	17007	352.9(8.3)	4.095(68)
D2	UMA01565, March 2007	105	1.009(05)	1.903(3)	0.006908(64)	146	76.0(0.8)	2.121(05)
D3a	UMA01568, March 2007	1199	1.010(10)	2.004(5)	0.000074(03)	13658	71.2(1.0)	2.229(06)
D3b	UMA01678, July 2007	10281	1.040(05)	1.938(4)	0.000041(02)	25446	77.7(0.6)	2.169(05)

Samples analysed using the procedure of Hellstrom (2003). The numbers in round brackets are fully propagated 95 % uncertainties taking into account long-term reproducibility of powdered standard materials. (²³⁰Th/²³⁸U) and (²³⁴U/²³⁸U) are determined using a ²²⁹Th–²³³U mixed spike calibrated against a Harwell uraninite (HU–1) solution. Age is calculated assuming an initial ²³⁰Th/²³²Th activity ratio of 1.5 ± 1.5 using equation 1 of Hellstrom (2006), although the effect of initial ²³⁰Th is negligible in this case. (²³⁴U/²³⁸U)_i is calculated using (²³⁴U/²³⁸U) and the corrected age.

9.b. Cave deposits

The broad variety of textures and mineralogy of the Castañar Cave speleothems indicates different processes and controls on their formation. To our knowledge, besides this cave and the already mentioned Grotte de Clamouse (Frisia *et al.* 2002), very few others contain such a variety of speleothems, including the Soreq Cave in Israel (Bar-Matthews, Matthews & Ayalon, 1991). The first aspect to be considered is why both aragonite and calcite are precipitated as primary minerals in the same cave. Maltsev (*in Self & Hill, 2003*) describes speleothems in which calcite precipitated first and was followed by aragonite and hydromagnesite, because the precipitation of calcite caused an enrichment of Mg that favoured the precipitation of aragonite, and later on after increasing evaporation, hydromagnesite precipitated. The amount of Mg in the water seems to be crucial for determining the mineralogy and texture of carbonate cements (Folk, 1974). In addition, the rate of CO₃²⁻ supply is also an important factor (Given & Wilkinson, 1985). Low Mg calcite formation is favoured under conditions of relatively lower pH and low concentration of Mg in solution. This is due to the inhibiting effect of magnesium on calcite precipitation that leads to the acicular habits commonly shown by aragonite (Bathurst, 1976). Recent experimental work (De Choudens-Sánchez & González, 2009) shows how these two factors interact. Hence, in the presence of magnesium, it seems that LMC can only precipitate if the solution is sufficiently oversaturated to avoid the poisoning effect of magnesium. Thus, if the magnesium concentration in the water is low, LMC precipitation is always favoured, but at higher magnesium concentrations, LMC will only precipitate if the solution is highly oversaturated. In Mg-rich waters such as those of Castañar Cave, even if the solution is more saturated with respect to LMC, aragonite will precipitate out in most cases. The transformation of one polymorph to another in the presence of fluid takes place by the dissolution of the metastable phase followed by the precipitation of the stable one in a thin film solution (from 100 angstroms to 1 micron) (Perdikouri *et al.* 2008). This inversion occurs at the microscale when waters are under-saturated in aragonite and saturated in LMC. This process seems to occur very commonly in caves, as described by Hill & Forti (1997), and may reflect changes

in the composition and alkalinity of the infiltration water.

In the Ochtián Aragonite Cave in Slovakia, Bosák *et al.* (2002) observed that high concentrations of Mg, Fe and Mn ions in the cave's waters, accompanied by a closed and partly flooded environment of the cave whose walls are coated with Fe-rich wet ochres, also favour aragonite precipitation. This is because the ochres preserve the cave's humidity through capillary action or favouring slow percolation of the water on moist sediments. This could explain why in the Slovakian cave aragonite nucleates preferably in the ochres and, in the Castañar Cave, this occurs in the red clays coating its walls.

Isotope data have revealed aragonite and calcite precipitation from waters similar to the present cave waters (Sánchez-Moral *et al.* 2006). Differences can be mainly explained by the different kinetics of both minerals (Morse & Mackenzie, 1990) and are not likely to be the result of enrichment with heavier isotopes after the initial precipitation of calcite. Most probably, as seen at present, aragonite and calcite nucleate and grow at the same time, but in different settings within the cave. Thus, a more continuous water supply in pools and some stalactites promoted calcite nucleation, whereas seepage and drip water provided a more favourable environment for aragonite, which forms more delicate speleothems. This is common in many other caves containing aragonite and calcite (Frisia *et al.* 2002), or in the Brujas Cave in Argentina (Sancho *et al.* 2004) where calcite coralloids and popcorns are associated with seepage processes under a very low flow regime or variable discharge. On the contrary, massive speleothems are commonly composed of calcite and require a more continuous water supply (Frisia *et al.* 2002). Changes in the amount of water supply and its composition (presently observed in the cave) can cause changes in the primary mineral that is precipitated (Railsback *et al.* 1994), but also the transformation of both primary aragonite and calcite. Aragonite to calcite inversion, micritization and dissolution occurred under conditions of a gradual drop in the saturation degree. Inversion occurs in waters saturated in calcite but under-saturated in aragonite. Waters just below the saturation degree with respect to calcite or aragonite cause micritization of either of the two, whereas under-saturated waters cause dissolution (Martín-García, Alonso-Zarza & Martín-Pérez,

2009). These processes and especially aragonite to calcite inversion modify the geochemical signals of the primary aragonite; these speleothems should be used with caution for palaeoenvironmental studies (Railsback *et al.* 2002; Fairchild *et al.* 2006).

The moonmilk of the Castañar Cave has two outstanding features. The first is that it is composed mostly of magnesium-rich carbonates with some sepiolite. The other is that it bears few biogenic features (Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2008). This makes the Castañar moonmilk different from that generally described for calcite moonmilks, whose formation seems to be driven by microbial processes (Cañaveras *et al.* 2006; Blyth & Frisia, 2008). The formation of the magnesium-rich moonmilks, containing huntite and dolomite, in Castañar is driven by magnesium-rich karstic waters. Huntite is a metastable mineral (Lippmann, 1973) that may precipitate directly from solution. It may later transform to dolomite (Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2008). In this transformation Mg is released to the residual water, favouring sepiolite precipitation. After replacing huntite, dolomite may also replace aragonite, as commonly recognized within the Castañar Cave.

Red clays formed by weathering or infiltrated from the soils, enter and move within the cave, coating mostly their walls, floors and ceiling, but also the speleothems. Although in Castañar Cave most of the red clays come from the weathering of siliciclastic rocks, some contribution from the weathering of the carbonates is also possible, as described by Zupan-Hajna (2003), from a number of caves in Slovenia. This is demonstrated by the presence of goethite and hematite, which are part of the insoluble residue of the dissolution of the magnesites and iron-rich dolostones.

10. Conclusions

The Castañar Cave and its speleothems are an archive of a set of processes of invaluable scientific and touristic interest. The composition and structure of the host rock and the fact that the cave is a relatively stable low energy system have determined the formation and preservation of an exceptional variety of speleothems. The cave formed at least 350 ka ago and is the product of the dissolution of carbonate and the weathering of siliciclastic beds, both of which favoured collapse processes. The maze pattern of the cave is the result of the structural control on their formation and of the presence of non-soluble rocks interbedded with the carbonates. Although the maze pattern may reveal that phreatic conditions prevailed in the early times of the cave formation, now the cave is a vadose system totally fed by waters from above (meteoric waters), configuring a hypogenic cave.

The distribution, morphology and mineralogy of the different types of speleothems are controlled by the geometry of the cave, the water flow rates and its chemical composition, with the more delicate forms located on steeper walls in which the water supply is

minimal and larger forms associated with fractures and large anticlines.

Primary aragonite and calcite formed concurrently, but in different positions within the cave. Thus, areas with a more continuous water supply were more prone to calcite formation, whereas aragonite formed from capillary seepage waters and dripping waters, and was also promoted by the presence of wet red clays. The degree of saturation and magnesium content of the waters determine whether calcite or aragonite is precipitated. In magnesium-rich water, it seems that calcite can only precipitate if the solution is sufficiently oversaturated to overcome the magnesium poisoning effect. Thus, primary calcite will form in waters with low magnesium contents or in highly oversaturated magnesium-rich waters. In the remaining situations aragonite forms. Aragonite, due to its instability was transformed to calcite (inversion), and both aragonite and calcite underwent further significant diagenetic processes such as micritization and dissolution. All these processes relate to changes in the supply and chemistry of the cave waters. These processes changed the mineralogy, texture and geochemistry of the primary minerals and gave rise to secondary minerals, whose geochemical signatures must be used with caution for palaeoenvironmental studies, including radiometric dating.

Apart from LMC and aragonite, the Castañar Cave contains a variety of magnesium-rich carbonates, such as huntite, dolomite, magnesite, and the clay mineral sepiolite. All of these minerals occur within moonmilk deposits and crusts. Their formation is the consequence of the high magnesium levels of the cave waters, and they may be primary minerals such as huntite or magnesite, or conversely, dolomite may form by the replacement of previous huntite or aragonite. The magnesium released in huntite–dolomite transformation favours sepiolite formation.

The Castañar Cave is a natural laboratory for better understanding the formation and diagenetic evolution of a wide variety of speleothems. This paper provides an overview of the cave, its morphology, its speleothems and the main processes operating within them, but better chronological and palaeoclimatic constraints are needed to shed more light on the duration of the different processes. For example, it is difficult to explain why some aragonite crusts, about 350 ka old, have not undergone any of the transformations described and are so neatly preserved. The Junta de Extremadura is making a special effort to conserve this Natural Monument in the best state possible and make visitors understand the processes involved in its formation and why it should be carefully preserved.

Acknowledgements. This work received financial support from the Junta de Extremadura through FEOGA314 ORIENTACION-FEDER funds, Projects CGL-2008-05584-C02-02 from the MCINN and UCM-910404 from UCM-CAM. A. Blázquez is thanked for helpful discussion during field work. A. Košir and F. Gutiérrez-Santolalla provided helpful discussions on cave formation processes. C. Hill

and an anonymous reviewer notably contributed to the improvement of the paper. A. Burton carefully reviewed the text style. R. M.-G. was supported by a JAEPreDoc-CSIC grant and A. M.-P. by an I3P-CSIC grant.

References

- ALONSO-ZARZA, A. M. & MARTÍN-PÉREZ, A. 2008. Dolomite in caves: recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments. Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology* **205**, 160–4.
- ÁLVAREZ NAVA, H., GARCÍA CASQUERO, J. L., GIL, A., HERNÁNDEZ URROZ, J., LORENZO, S., LÓPEZ DÍAZ, F., MIRA, M., MONTESERÍN, V., NOZAL, F., PARDO, M. V., PICART, J., ROBLES, R., SANTAMARÍA, J. & SOLÉ, F. J. 1988. Unidades litoestratigráficas de los materiales precámbrico-cámbricos en la mitad suroriental de la Zona Centro-Ibérica. *II Congreso Geológico de España* **1**, 19–22.
- AULER, A. S. & SMART, P. L. 2004. Rates of condensation corrosion in speleothems of semi-arid northeastern Brazil. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers* **2**.
- BAR-MATTHEWS, M., MATTHEWS, A. & AYALON, A. 1991. Environmental controls of speleothem mineralogy in a karstic dolomitic terrain, Soreq Cave, Israel. *Journal of Geology* **99**, 189–207.
- BATHURST, R. G. C. 1976. *Carbonate Sediments and their Diagenesis*. Amsterdam: Elsevier, 658 pp.
- BLYTH, A. J. & FRISIA, S., 2008. Molecular evidence for bacterial mediation of calcite formation in cold high-altitude caves. *Geomicrobiology Journal* **25**, 101–11.
- BOSÁK, P., BELLA, P., ČILEK, V., FORD, D. C., HERCMAN, H., KADLEC, J., OSBORNE, A. & PRUNER, P. 2002. Ochtná aragonite cave (Slovakia): morphology, mineralogy and genesis. *Geologica Carpathica* **53**, 399–410.
- CABROL, P. & COUDRAY, J. 1982. Climatic fluctuations influence the genesis and diagenesis of carbonate speleothems in Southwestern France. *National Speleological Society Bulletin* **44**, 112–7.
- CABROL, P. & MANGIN, A. 2000. *Fleurs de Pierre*. Lausanne: Delachaux et Niestlé, 191 pp.
- CAÑAVÉRAS, J., CUEZVA, S., SÁNCHEZ-MORAL, S., LARIO, J., LAIZ, L., GONZÁLEZ, J. & SAIZ-JIMÉNEZ, C. 2006. On the origin of fiber calcite crystals in moonmilk deposits. *Naturwissenschaften* **93**, 27–32.
- DE CHOUDENS-SÁNCHEZ, V. & GONZÁLEZ, L. A. 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *Journal of Sedimentary Research* **79**, 363–76.
- DÍEZ-BALDA, M. A., VEGAS, R. & GONZÁLEZ-LODEIRO, F. 1990. Central-Iberian Zone. Autochthonous sequences: structure. In *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (eds R. D. Dallmeyer & E. Martínez-García), pp. 172–88. Berlin: Springer-Verlag.
- ESTEBAN, M. & KLAPPA, C. F. 1983. Subaerial exposure environments. In *Carbonate Depositional Environments* (eds P. A. Scholle, D. G. Bebout & C. H. Moore), pp. 1–96. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists Memoir.
- FAIRCHILD, I. J., SMITH, C. L., BAKER, A., FULLER, L., SPOTL, C., MATTEY, D., MCDERMOTT, F. & E.I.M.F. (EDINBURGH ION MICROPROBE FACILITY). 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews* **75**, 105–53.
- FOLK, R. L. 1974. The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology* **44**, 40–53.
- FORD, D. C. & WILLIAMS, P. W. 2007. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Chichester, England: Wiley, 562 pp.
- FRISIA, S. & BORSATO, A. 2010. Karst. In *Carbonates in Continental Settings: Facies, environments and processes* (eds A. M. Alonso Zarza & L. H. Tanner), pp. 269–318. Amsterdam: Elsevier.
- FRISIA, S., BORSATO, A., FAIRCHILD, I. J., MCDERMOTT, F. & SELMO, E. M. 2002. Aragonite–calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research* **72**, 687–99.
- GIVEN, R. K. & WILKINSON, B. H. 1985. Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiogenic sedimentary carbonates. *Journal of Sedimentary Research* **55**, 109–19.
- HELLSTROM, J. C. 2003. Rapid and accurate U/Th dating using parallel ion-counting multicollector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 1346–51.
- HELLSTROM, J. 2006. U–Th dating of speleothems with high initial ²³⁰Th using stratigraphical constraint. *Quaternary Geochronology* **1**, 289–95.
- HENDY, C. H. 1971. The isotopic geochemistry of speleothems – I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **35**, 801–24.
- HILL, C. A. & FORTI, P. 1997. *Cave Minerals of the World*. Huntsville, AL: National Speleological Society, 463 pp.
- KLIMCHOUK, A. 2009. Morphogenesis of hypogenic caves. *Geomorphology* **106**, 100–17.
- LIPPMANN, F. 1973. *Sedimentary Carbonate Minerals*. New York: Springer-Verlag, 228 pp.
- MARTÍN-GARCÍA, R., ALONSO-ZARZA, A. M. & MARTÍN-PÉREZ, A. 2009. Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: evidences from Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology* **221**, 141–9.
- MARTÍN-GARCÍA, R., MARTÍN-PÉREZ, A. & ALONSO-ZARZA, A. M. 2010. The petrological studies as a tool to evaluate the degradation of speleothems in touristic caves. Castañar de Ibor Cave, Cáceres, Spain. In *Advances in Research in Karst Media* (eds B. Andreo, F. Carrasco, J. J. Durán & J. A. LaMoreaux), pp. 509–14. Berlin: Springer-Verlag.
- MARTÍN-PÉREZ, A., MARTÍN-GARCÍA, R., ALONSO-ZARZA, A. M. & HERRERO-FERNÁNDEZ, M. J. 2010. Features and origin of red clays in Castañar Cave: a touch of colour. In *Advances in Research in Karst Media* (eds B. Andreo, F. Carrasco, J. J. Durán & J. A. LaMoreaux), pp. 515–20. Berlin: Springer-Verlag.
- MARTÍNEZ-FLORES, E. 2005. Raña de Cañamero. In *Patrimonio geológico en Extremadura: geodiversidad y lugares de interés geológico* (eds P. Muñoz-Barco & E. Martínez-Flores), pp. 197–203. Mérida: Dirección General de Medio Ambiente, Consejería de Agricultura y Medio Ambiente. Junta de Extremadura.
- MORSE, J. W. & MACKENZIE, F. T. 1990. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Amsterdam: Elsevier, 707 pp.
- NINYEROLA, M., PONS, X. & ROURE, J. M. 2005. *Atlas Climático Digital de la Península Ibérica. Metodología y aplicaciones en bioclimatología y geobotánica*. Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra.

- ONAC, B. P. 2005. Minerals. In *Encyclopedia of Caves* (eds D. C. Culver & W. B. White), pp. 371–8. London: Elsevier Academic Press.
- PALMER, A. N. 2007. *Cave Geology*. Dayton, Ohio: Cave Books, 454 pp.
- PALMER, A. N. & PALMER, M. V. 2003. Geochemistry of capillary seepage in Mammoth Cave. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers* **1**.
- PERDIKOURI, C., KASIOPTAS, A., PUTNIS, C. W. & PUTNIS, A. 2008. The effect of fluid composition on the mechanisms of the aragonite to calcite transitions. *Mineralogical Magazine* **72**, 111–4.
- RAILSBACK, L. B., BROOK, G. A., CHEN, J., KALIN, R. & FLEISHER, C. J. 1994. Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite. *Journal of Sedimentary Research* **64**, 147–55.
- RAILSBACK, L. B., DABOUS, A. A., OSMOND, J. K. & FLEISHER, C. J. 2002. Petrographic and geochemical screening of speleothems for U-series dating: an example from recrystallized speleothems from Wadi Sannur cavern, Egypt. *Journal of Cave and Karst Studies* **62**, 108–16.
- SÁNCHEZ-MORAL, S., CUEZVA, S., LARIO, J. & TABORDA-DUARTE, M. 2006. Hydrochemistry of karstic waters in a low-energy cave (Castañar de Ibor, Spain). In *Karst, cambio climático y aguas subterráneas* (eds J. J. Durán, B. Andreo & F. Carrasco), pp. 339–47. Madrid: IGME.
- SANCHO, C., PEÑA, J. L., MIKKAN, R., OSÁCAR, C. & QUINIF, Y. 2004. Morphological and speleothemic development in Brujas Cave (Southern Andean Range, Argentine): palaeoenvironmental significance. *Geomorphology* **57**, 367–84.
- SCHOLZ, D., MÜHLINGHAUS, C. & MANGINI, A. 2009. Modelling $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the solution layer on stalagmite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 2592–602.
- SELF, C. A. & HILL, C. A. 2003. How speleothems grow: an introduction to the ontogeny of cave minerals. *Journal of Cave and Karst Studies* **65**, 130–51.
- SILVA, P. G., ZAZO, C., BARIADI, T., BAENA, J., LARIO, J. & ROSAS, A. 2007. *Tabla cronoestratigráfica del Cuaternario de la Península Ibérica*, AEQUA.
- TARHULE-LIPS, R. F. A. & FORD, D. C. 1998. Condensation corrosion in caves of Cayman Brac and Isla de Mona. *Journal of Cave and Karst Studies* **60**, 84–95.
- WOO, K. S. & CHOI, D. W. 2006. Calcitization of aragonite speleothems in limestone caves in Korea: diagenetic process in a semiclosed system. In *Perspectives on Karst Geomorphology, Hydrology and Geochemistry – A tribute volume to Derek C. Ford and William B. White* (eds R. S. Harmon & C. Wicks), pp. 297–30. Geological Society of America, Special Paper no. 404.
- ZUPAN-HAJNA, N. 2003. *Incomplete Dissolution: Weathering of Cave Walls and the Production, Transport and Deposition of Carbonate Fines*. Ljubljana: Karst Research Institute ZRC SAZU, 167 pp.

4.2.3.3. Conclusiones parciales

La composición y la estructura de la roca caja de la Cueva de Castañar y el hecho de que sea un sistema de baja energía y relativamente estable han determinado la formación y la preservación de una excepcional variedad de espeleotemas. La cueva formada hace por lo menos 350 ka, es el producto de la disolución de las dolomías y magnesitas en las que se ubica y de la meteorización de las capas siliciclásticas, lo que además ha favorecido el colapso de los materiales de la roca caja, agrandando más la cavidad.

El patrón laberíntico de la cueva es el resultado del control estructural en su formación y de la presencia de rocas no solubles intercaladas con los carbonatos. Aunque este patrón puede revelar que las condiciones freáticas prevalecieron en las primeras etapas de formación, hoy en día es un sistema vadoso alimentado por las aguas meteóricas que se infiltran, la configuración es la de una cueva hipergénica.

La distribución, la morfología y la mineralogía de los diferentes tipos de espeleotemas están controladas por la geometría de la cueva, el flujo de agua y su geoquímica. Las formas más delicadas se encuentran en las paredes más verticales en las que el suministro de agua es mínimo. Las formas mayores se encuentran asociadas con fracturas y anticlinales de gran tamaño. Así, las zonas con un suministro de agua más constante fueron más propensas a la formación de calcita, mientras que la filtración capilar de las aguas los goteos favoreció la formación de aragonito. En momentos en los que las aguas son más ricas en magnesio, parece que la calcita sólo puede precipitar si la solución está lo suficientemente saturada como para superar el efecto del envenenamiento por Mg (Mg-poisoning) (Folk, 1974; González y Lohmann, 1987). Por lo tanto, la calcita primaria se forma en aguas con contenidos bajos de magnesio o ricas en magnesio pero muy saturadas. En las restantes situaciones se forma aragonito.

El aragonito debido a su inestabilidad tiende a transformarse en calcita (inversión), y, tanto el aragonito como la calcita sufren posteriormente procesos diagenéticos como micritización y disolución. Estos procesos pueden cambiar la mineralogía, la textura y la geoquímica de los minerales primarios.

Además de calcita LMC y aragonito, la Cueva de Castañar contiene una variedad de carbonatos ricos en magnesio, tales como huntita, dolomita, magnesita, y como minerales de la arcilla la sepiolita (Alonso-Zarza y Martín-Pérez, 2008). Todos estos minerales se encuentran dentro de los depósitos y costras moonmilk. Su formación

es consecuencia de los altos niveles de magnesio en las aguas de la cueva, y pueden presentarse como minerales primarios como la huntita o la magnesita, o por el contrario se pueden formar por la transformación de huntita o aragonito, como la dolomita. El magnesio liberado en transformación de huntita a dolomita favorece la formación de sepiolita.

4.3. CUEVA DE BASAJAÚN ETXEA, NAVARRA

4.3.1. CONTEXTO GEOGRÁFICO

La Cueva de Basajaún Etxea forma parte de un grupo de cuevas situadas en el Monte Aierdi. Fueron utilizadas por los romanos durante los siglos I y II para la extracción de minerales de cobre y son los mejores ejemplos de minería romana durante ese periodo en Navarra. Este grupo de cavidades se localizan en la ladera norte del monte Aierdi, a 2,5 km al norte del pueblo de Lantz, población situada a 25 km de Pamplona, Navarra. Esta zona, denominada comarca de Ultzamaldea es una zona montañosa con una diferencia de altitud entre el punto más alto, el pico Saioa (1418 m) y el pueblo de Lantz (650 m) de 760 m. La boca de la cueva se encuentra a una cota de unos 770 m.s.n.m.

En este área el clima es típicamente atlántico, con abundantes precipitaciones asociadas a borrascas atlánticas. Estas precipitaciones aportan entre 1.200 y 2.500 mm al año distribuidos regularmente a lo largo del año. La temperatura media anual es de entre 6 y 8°C.

La vegetación está constituida principalmente por roble común, marojo, aliso y haya, son también abundantes los prados de siega, los helechales y los brezales argomales. Entre la fauna que caracteriza esta zona se pueden encontrar asociados a los cursos de agua la trucha común, la nutria y el visón europeo. También es frecuente encontrar quebrantahuesos, buitres y alimoches y hay importantes poblaciones de ciervos y corzos.

4.3.2. CONTEXTO GEOLÓGICO

La cueva está situada en el Macizo de Alduides-Quinto Real (Dominio de Alduides-Mendibeltza), uno de los Macizos Vascos, de edad paleozoica, situados en el Pirineo occidental, que se sitúa entre la Falla de Pamplona y la zona Surpirenaica (Fig. 4.5). Este macizo ha sido sometido a una deformación Varisca importante y a un metamorfismo regional de grado bajo a muy bajo. La deformación en el macizo se caracteriza por la existencia de pliegues de orientación N-S y NNO-SSE y fallas de dirección E-O y ENE-OSO. La estructura más importante es el cabalgamiento situado al sur del macizo que emplaza sus materiales paleozoicos sobre el Cretácico Superior.

En el sector occidental del Macizo de Alduides-Quinto Real hay una serie continua de sedimentos, de 2.500-3.000 m de espesor, cuya edad abarca desde el Devónico al Carbonífero. La base se caracteriza por la presencia de esquistos y areniscas del Devónico, seguida de una alternancia de carbonatos y esquistos que marca la transición entre el Devónico y el Carbonífero y finalmente se reconoce una sucesión de edad Westfaliense (Olmedo *et al.*, 1992) constituida por potentes depósitos turbidíticos contemporáneos con el desarrollo de plataformas carbonatadas someras. En concreto, la Cueva de Basajaún Etxea se desarrolla en niveles de dolomías y magnesitas cristalinas intercaladas entre las pizarras y areniscas carboníferas (Fig. 4.6). Estos niveles de carbonatos presentan mineralizaciones de calcopirita, siendo este el mineral del que los romanos extraían el cobre.

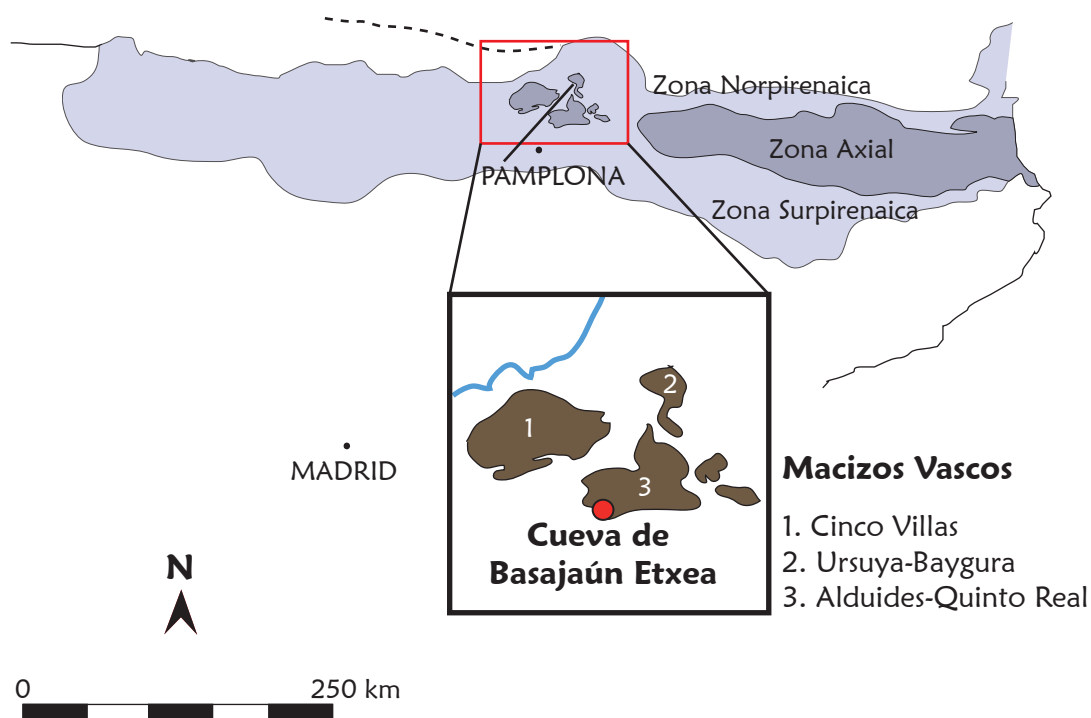
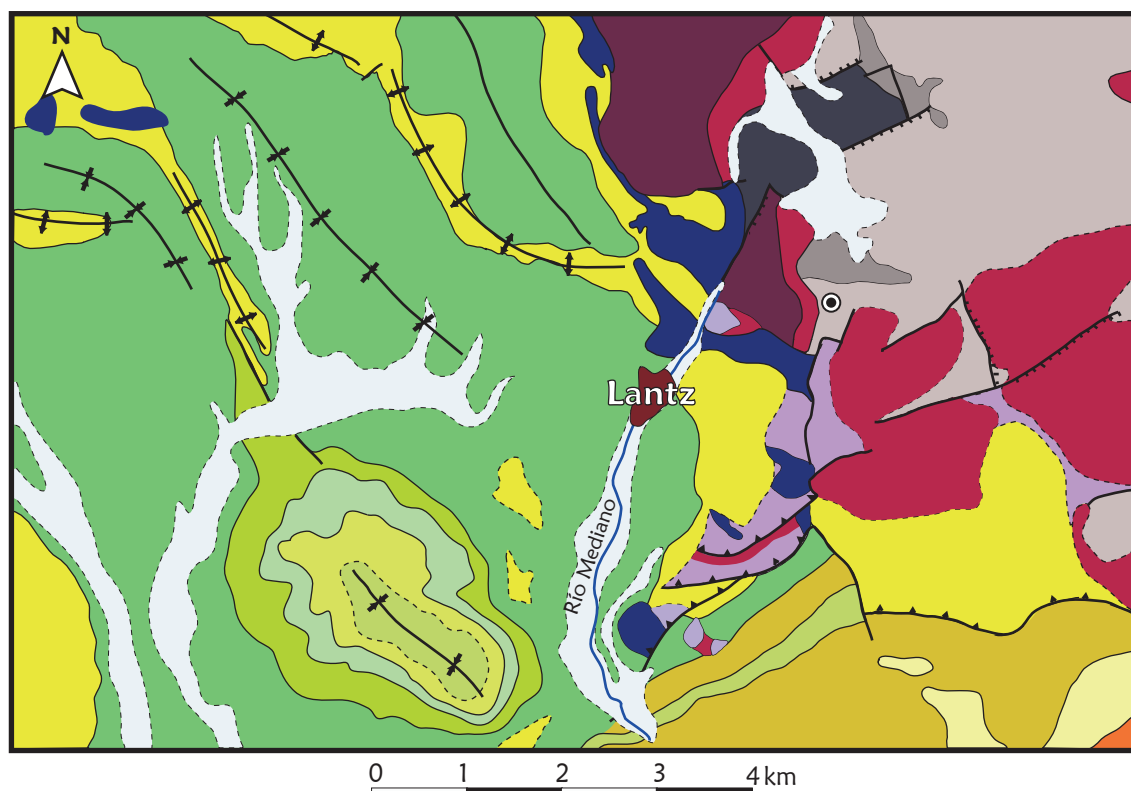


Figura 4.5. Localización de los Pirineos y división en zonas. En el recuadro ampliado está detallada la posición de los Macizos Vascos. Modificado de Barnolas y Pujalte (2004).



LEYENDA

	Cueva de Basajaún Etxea
	Falla
	Falla normal
	Cabalgamiento
	Sinclinal
	Anticlinal
	Contacto normal
	Contacto discordante
	Río

PALEOZOICO	MESOZOICO	CUATERNARIO		
		PALE	Paleoceno	
PALEOZOICO	MESOZOICO	CRETÁCICO	Maastrich.	Limos y gravas
			Campanie.	Calizas
			Coniaciense	Margas
			Turonense	Conglomerados y areniscas
			Cenoman.	Margas y areniscas
			Albiense	Areniscas, margas y calizas
			Aptiense	Margas y areniscas
				Calizas
				Areniscas y conglomerados
		JURÁSICO	Malm	
			Dogger	Ofitas
			Lias	
			Muschelkalk	Calizas
	PALEOZOICO	TRIÁS	Buntsandstein	Areniscas y arcillas
			Westfaliense	Areniscas y arcillas rojas
			Namuriense	Pizarras y grauwacas
			Dinantense	Dolomías y magnesitas
			Famenense	
			Frasniense	Pizarras, cuarcitas, calizas y dolomías

Figura 4.6. Mapa geológico del área de Lantz. Modificado de IGME (1975, 1978).

4.3.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CUEVA DE BASAJAÚN ETXEA

La Cueva de Basajaún Etxea es una cavidad subhorizontal de dimensiones reducidas de la que se conocen unos 900 m de recorrido. La temperatura en el interior es de unos 8º C, y se mantiene constante a lo largo del año. Tiene una humedad relativa del 99% (López-Acevedo, 1976).

Una de las características más llamativas de esta cueva es la presencia de formaciones de espeleotemas de color turquesa. Estas formaciones son sobre todo excéntricas, estalactitas, macarrones, estalagmitas y, en menor medida, columnas y coladas.

Este sistema kárstico presenta un claro control litológico y estructural en su desarrollo ya que la red de galerías tiene un desarrollo predominantemente longitudinal siguiendo una orientación NW-SE en su mayoría. Está formada por dos niveles. El nivel inferior está a un máximo de 30 m bajo el nivel de la superficie. Los dos pisos se unen en dos puntos, mediante una rampa muy inclinada que se encuentra al final de la primera sala, y mediante un pozo de unos 25 m que aparece al final de la gran sala circular, siendo esta sala la mayor de la cueva, con una altura de unos 15 m. La distribución de las salas se puede ver en la figura 4.7.

Cerca de la entrada de la cueva se pueden ver las dolomías de la roca caja, así como las arcillas que las recubren y que dan un color rojizo a las paredes y techos de toda la cavidad (Fig.4.8.a). La distribución de las formaciones en la Cueva de Basajaún Etxea es bastante irregular, apareciendo zonas con gran profusión de espeleotemas y zonas en las que no aparece ninguno. La mayor parte de los espeleotemas se sitúan en el techo de la cavidad, siendo escasos los situados en el suelo (estalagmitas o costras).

En cuanto a los colores, los espeleotemas coloreados y los blancos suelen estar entremezclados (Fig.4.8.b y c). En una estrecha galería lateral se encuentra una concreción en el techo, intercalada entre estalactitas verdes y blancas, de color rosa, siendo este el único ejemplo de espeleotemas de ese color en la cueva (Fig.4.8.c). Otros colores que aparecen en las formaciones son los rojos debidos a óxidos de hierro y a las arcillas del sustrato, y los negros que aparecen como una pátina sobre algunos espeleotemas (Fig.4.8.c).

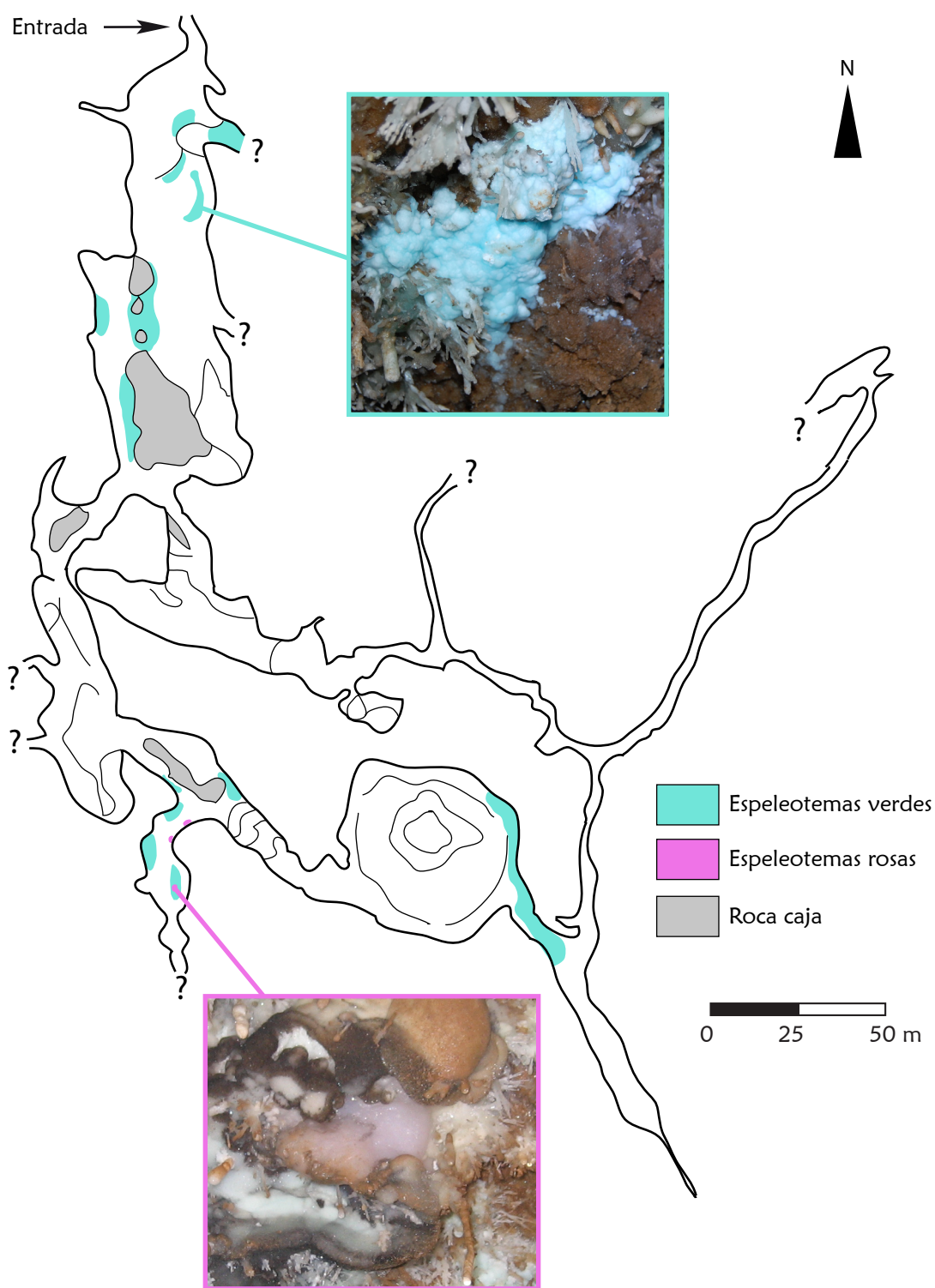


Figura 4.7. Planta de la Cueva de Basajaún Etxea. Mapa realizado por el Grupo de Espeleología de la Institucion Principe de Viana. Sobreimpuesto a la topografía se ha señalado la posición de los espeleotemas por colores.

Generalmente las varillas tienen un crecimiento vertical, sin embargo en algunas galerías aparecen orientadas (Fig.4.8.d). Estos espeleotemas pueden ser tanto de aragonito como de calcita y, al igual que en la Cueva de Castañar, se encuentran afectados por diferentes procesos diagenéticos.

Las aguas de la cueva son ligeramente básicas, con un pH entre 7.7 y 8.2, y altos contenidos en Mg (López-Acevedo, 1976). El funcionamiento hidrológico de la cueva ha sido variado como demuestra la existencia de depósitos fluviales, que indican momentos de una gran circulación de agua en el interior. Esto contrasta con la situación actual en la que hay escasez de agua y gour.

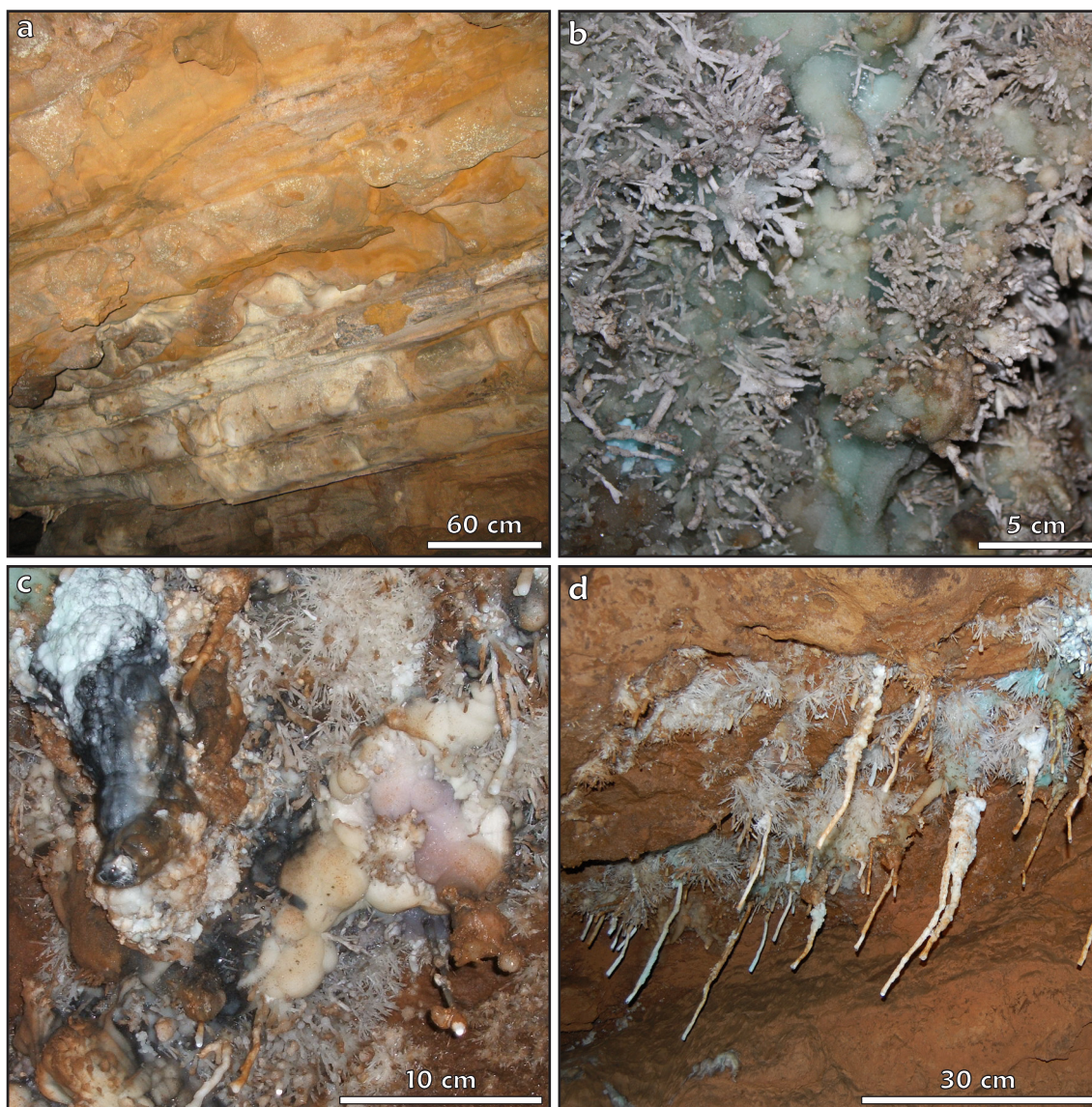


Figura 4.8. a) Dolomías de la roca caja. Se puede apreciar el tableado de los materiales. b) Formaciones de excéntricas de color verde y blanco. c) Único espeleotema de color rosa rodeado de espeleotemas verdes y negros. d) Aspecto que presentan las formaciones de varillas orientadas.

Diagénesis en espeleotemas

5.1. INTRODUCCIÓN

En las Cuevas de Castañar y de Basajaún Etxea, tanto la calcita como el aragonito están siendo afectados por distintos procesos diagenéticos, entre los que se encuentran la disolución, la micritización, la inversión, la cementación y la dolomitización.

Dependiendo de la mineralogía y textura del espeleotema los procesos le afectarán en mayor o menor grado, dando lugar a texturas diferentes y en algunos casos a cambios mineralógicos (Frisia *et al.*, 2000; Frisia *et al.*, 2002). Debido a la inestabilidad del aragonito en las condiciones de presión y temperatura de la superficie (Aquilano *et al.*, 1997), este mineral es más sensible a cualquier proceso diagenético que la calcita. La calcita es más estable, pero puede sufrir de igual modo los procesos mencionados (disolución, micritización, inversión, cementación y dolomitización).

La micritización es un proceso de obliteración de la estructura interna de los carbonatos mediante la formación de texturas criptocristalinas (Reid y Macintyre, 1998). Es un proceso complejo nada selectivo que puede afectar tanto al aragonito como a la calcita y a cualquier tipo de espeleotema. Los espeleotemas afectados por este proceso muestran una envuelta pulverulenta y mate que contrasta con la superficie lisa y brillante de los que no lo están.

Como ya hemos indicado en la introducción, la transformación aragonito-calcita es un proceso de inversión en el que el polimorfo metaestable se transforma en el estable. Un proceso de inversión es aquel en el que un mineral se transforma en su polimorfo (Folk 1965) y está incluido dentro del neomorfismo, término más amplio que también incluye los cambios por recristalización que se dan en un mineral. La inversión aragonito-calcita está favorecida por la metaestabilidad del aragonito en ambientes meteóricos a presiones y temperaturas de superficie.

Los espeleotemas afectados por estos procesos, tanto en la Cueva de Castañar como en la de Basajaún Etxea, pueden ser de cualquier tipo incluyendo ramosos y masivos, independientemente de que crezcan por goteo, flujo o capilaridad.

5.2. DIAGÉNESIS EN LOS ESPELEOTEMAS DE LA CUEVA DE CASTAÑAR

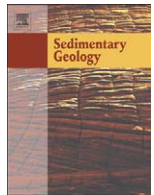
5.2.1. PÉRDIDA DE LA TEXTURA Y SEÑALES GEOQUÍMICAS PRIMARIAS POR DIAGÉNESIS

5.2.1.1. Introducción

En el artículo presentado en este capítulo se caracterizan los procesos diagenéticos que afectan al aragonito y la calcita en condiciones meteórico-vadosas en la Cueva de Castañar. Este estudio muestra que estos procesos pueden darse en cuevas relativamente estables y proporciona criterios para su reconocimiento. También se ha tratado de comprender el mecanismo que los desencadena y sus consecuencias. Se señalan los posibles cambios que sufren las señales isotópicas y los contenidos en elementos traza iniciales de los espeleotemas, lo cual tiene implicaciones importantes en los estudios paleoclimáticos realizados a partir de espeleotemas, pues son herramientas comúnmente utilizadas en estudios paleoclimáticos (McDermott, 2004; Fairchild *et al.*, 2006).

Generalmente se considera que los minerales constituyentes de los espeleotemas no han sufrido ninguna modificación diagenética. Existe la posibilidad, sin embargo, de que los procesos diagenéticos en ambiente meteórico modifiquen significativamente los precipitados primarios, como observaron Hill y Forti (1997) y Rowling (2004) en el aragonito formado en cuevas, que en ocasiones cambia su estructura transformándose en calcita. Siguiendo esta misma línea, Frisia *et al.* (2002) y Woo y Choi (2006) señalaron la importancia de determinar si las señales que se registran en los espeleotemas son primarias, o si han sido modificadas por procesos diagenéticos tales como micritización o inversión. Estos estudios indican la importancia de la diagénesis en cuevas y la necesidad de realizar estudios petrográficos y geoquímicos detallados de los espeleotemas antes de utilizarlos como archivos palaeoambientales.

5.2.1.2. Rebeca Martín-García, Ana M. Alonso-Zarza, Andrea Martín-Pérez, (2009). Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: Evidences from Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology*, 221, 141–149.



Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: Evidences from Castañar Cave, Spain

Rebeca Martín-García*, Ana M. Alonso-Zarza, Andrea Martín-Pérez

Departamento de Petrología y Geoquímica-Instituto de Geología Económica, Universidad Complutense de Madrid-CSIC, Madrid, 28040, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 May 2009

Received in revised form 14 August 2009

Accepted 1 September 2009

Keywords:

Meteoric diagenesis
Speleothems
Isotope geochemistry
Palaeoclimate
Castañar cave

ABSTRACT

Geochemical signals from speleothems are commonly used in the investigation of palaeoenvironments. In most cases, however, little attention is paid to whether or not these signals are primary or altered by diagenesis. The speleothems of the Castañar Cave (Cáceres, Spain), which are initially formed of calcite or aragonite, have undergone a variety of meteoric diagenetic processes such as micritization and neomorphism (inversion), that collectively modify their primary features (textures, mineralogy, geochemical signals). The mean $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the aragonites in the cave are -8.66 and -4.64 respectively, whereas the primary calcites have mean $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of -9.99 and -5.77 , respectively. Following the diagenetic process of micritization, the aragonite isotopic signals averaged -7.63 $\delta^{13}\text{C}$ and -4.74 $\delta^{18}\text{O}$ and the calcite micrite signals -9.53 $\delta^{13}\text{C}$ and -5.21 $\delta^{18}\text{O}$. Where inversion took place, some secondary calcites after the aragonite show preserved aragonite, whereas others do not. The secondary calcites without aragonite relics show isotopic values slightly higher than those of the primary calcite due to the inheritance of the aragonite signal. Where aragonite relics are preserved, the isotopic signatures are very similar to those of the aragonite micrite.

In addition, the stable isotopic values and Sr and Mg contents of the speleothems became also modified by micritization and/or inversion. These diagenetic processes were driven by the changes in composition of the cave waters over time and space, but also, in the case of aragonite, by its initial unstable mineralogy.

The present results highlight how important diagenesis is in caves and how the initial features of cave minerals may be lost. These changes alter the geochemical signals shown by speleothems, which may have an impact on the interpretation of the results obtained in palaeoenvironmental studies.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The stable isotope values and trace element contents of speleothems are commonly used to infer the conditions of Quaternary palaeoclimate (McDermott, 2004; Fairchild et al., 2006) under the assumption that their constituent minerals have undergone no diagenetic modification. There is the potential, however, that various meteoric diagenetic processes can significantly modify the original precipitates. For example, Hill and Forti (1997) and Rowling (2004) indicated that aragonite, which is common in caves, may change its crystal structure to that of calcite. Only a few studies, however, have taken such diagenetic processes into account, even though Frisia et al. (2002) and Woo and Choi (2006) pointed out the importance of determining if the signals being recorded are primary or if they have

been modified by diagenetic processes such as micritization and inversion.

In marine sedimentary environments, micritization has usually been related to the action of microorganisms that affect allochems in the shallow marine realm (Alexanderson, 1972; Brand, 1989; Reid and Macintyre, 1998; Reid and Macintyre, 2000). This process, however, has also been ascribed to diagenetic dissolution with no organic implications as described by Neugebauer (1978) in crinoids from the Upper Cretaceous of Kansas. Abiotic micritization has also been studied in cave substrates (Jones and Kahle, 1995); in cave pool deposits (Jones, 1988), and in speleothems associated to condensation corrosion over the surface (Auler and Smart, 2004).

Studies of aragonite-to-calcite transformations have been usually carried out on marine shells; for example, Maliva (1998) studied this process in aragonitic molluscs from the Purbeck Group of southern England and Maliva et al. (2000) examined skeletal fragments of Plio-Pleistocene limestones and sandstones from Hollywood, Florida. Little attention, however, has been paid to neomorphism of speleothems apart from Frisia et al. (2002), Bar-Matthews et al. (1991), and Woo and Choi (2006). These studies

* Corresponding author. Tel.: +34 91 394 4903.

E-mail address: rmartingarcia@geo.ucm.es (R. Martín-García).

stressed the importance of neomorphism in caves and the need to undertake detailed petrographic and geochemical studies before using speleothems as palaeoambiental archives.

The present study characterises the diagenesis of aragonite and calcite under meteoric vadose conditions in Castañar Cave, Spain (Fig. 1). This study shows that these diagenetic processes occur in relatively stable caves, provide criteria for their recognition, and discuss their driving mechanisms. In doing so we provide a better understanding of the study of early diagenesis in caves.

2. Terminology

The meaning and uses of the term micrite are controversial. Friedman (1985), for example, gave genetic and descriptive connotations to the term micrite whereas Milliman et al. (1985) used it as a descriptive term with no genetic implications. In this paper micrite is used as a descriptive term that is independent of interpretation or

mineralogy. Thus, it follows the criteria of Milliman et al. (1985) and Jones et al. (1995) who used micrite to describe carbonate particles less than 4 µm long.

Even though the term *micrite* comes from the contraction of “microcrystalline calcite” (Folk, 1959), the term *aragonite micrite* (aragonite with micritic crystal size) has been widely used (e.g. Friedman, 1964; Alexanderson, 1972; Pedone and Ddickson, 2000; Dix et al., 2005) to refer to aragonite particles less than 4 µm long.

Residual micrite refers to micrite formed by the biogenic or abiogenic breakdown of a calcite substrate (Kobluk and Risk, 1977; Jones, 1995 et al.). If this residue stays close to its place of origin it is called *endogenetic micrite* (Jones and Kahle, 1995), whereas *exogenetic micrite* is used to describe micrite founded far from the place it was formed.

Neomorphism is an inclusive term to define isocompositional and replacive processes such as recrystallization and inversion (transformation of one polymorph into another) (Folk, 1965).

3. Geological setting

Castañar Cave is located in the southern part of the Iberian Massif. The cave is hosted in the Neoproterozoic rocks that form the core of the Ibor anticline (Fig. 1). These rocks are shales and greywackes with interbedded dolostones and magnesites (Alonso-Zarza et al., 2005). Dissolution of the dolomitic and magnesitic beds and the extensive weathering of the shales and greywackes promoted collapse that created and enlarged the cave. The dissolution of dolomite and magnesite also determines the composition of the cave waters, which are rich in Mg with Ca/Mg ratios of 0.5 to 1.0. These waters are usually saturated with respect to calcite, dolomite, and aragonite (Sánchez-Moral et al., 2006). The mean temperature of the cave is 17 °C (constant year round) and the relative humidity of the air is close to 100% (Sánchez-Moral et al., 2006).

The speleothems of the cave vary in their mineralogy and morphology. The dominant minerals are aragonite and calcite, but Mg-rich carbonates such as dolomite, huntite, magnesite and hydromagnesite are found locally, forming moon-milk deposits and crusts (Alonso-Zarza and Martín-Pérez, 2008). Aragonite fans coalesce to form the most common morphologies, which are frostworks, helictites, anthodites, stalactites, stalagmites, draperies, and flowstones.

4. Materials and methods

Conventional optical petrography studies were performed on 70 thin sections taken from 60 speleothems, including stalactites, stalagmites, soda straws, draperies, flowstones, and pool floors. Due to their fragility, these samples were submerged in a resin containing Epofer EX 401 and Epofer E 432 in a vacuum system.

Scanning electron microscopy was performed on 13 gold-coated samples. Observations were made using a JEOL 6400 electron microscope working at 20 kV and with a resolution of 35 Å. Secondary electron and backscattering detectors were used together with an X-ray detector system to obtain semiquantitative compositions.

The Mg, Sr, Fe, and Mn contents of the different minerals in selected polished samples were obtained using an electronic microprobe (JEOL JXA 8900M) operating at 15 kV and 20 nA and employing an electron beam diameter of 5 µm. The standards used are described by Jarosewich et al. (1980) and were provided by the Smithsonian Institute, Washington, USA. 50 powdered samples from 18 speleothems (selected from the zones in which the diagenetic processes were best preserved) were mineralogically characterised using a Philips PW-1710 X-ray diffraction (XRD) system operating at 40 kV and 30 mA, and employing monochromated CuKα radiation. XRD spectra were obtained from 2 to 66° 2θ. Crystals <2 mm in diameter could not be isolated.

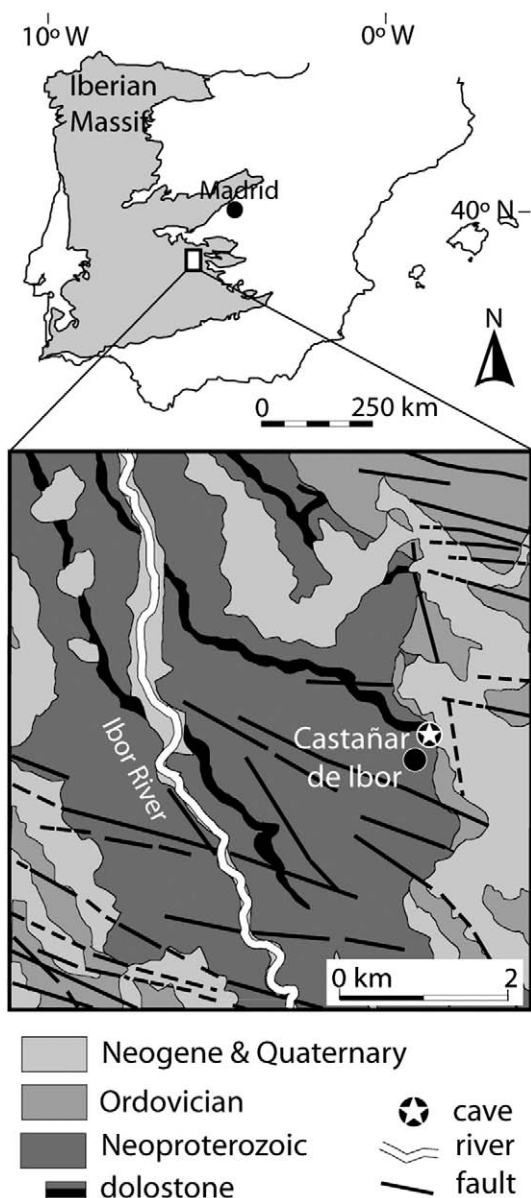


Fig. 1. Location of Castañar Cave. General situation within the Iberian Massif and geologic map of the study area showing the location of the cave.

The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of these 50 powdered samples were later analysed at the Stable Isotope Laboratory, Salamanca University (following reaction with 100% phosphoric acid), using a SIRA series II spectrometer from VG Isotech. The experimental error for carbonates ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) was 0.1 ‰. A small-drill (0.5 mm in diameter) was used to avoid mixtures of the different minerals and layers of the speleothems.

5. Petrography and geochemistry of the speleothems

5.1. Primary speleothems

The aragonite speleothems of the Castañar Cave are shiny and consist of acicular and transparent crystals with length-to-width ratio $\geq 6:1$. These crystals have smooth surfaces and flat faces on the flanks (Fig. 2A). Both macro- and microscopically, the aragonite crystals are arranged in fans that cross and superimpose one another to form the speleothems. The aragonite contains little or no magnesium and the Sr content varies from 0.00 and 0.20 mol%, with a mean value of 0.108 mol% SrCO_3 . The primary aragonite crystals have mean isotopic values of -8.66 $\delta^{13}\text{C}$ and -4.84 $\delta^{18}\text{O}$ (Table 1).

The calcite speleothems, which range in appearance from transparent to beige-transparent, are less shiny than their aragonite counterparts. They consist of palisade calcite crystals, 5 mm to 1 cm long, and 0.5 mm wide (Fig. 2B). Equant mosaics, with small crystals (0.1–1 mm wide), are also very common. Irrespective of the crystal

Table 1

Isotopic and compositional mean values for the 50 analysed samples selected from stalactites, stalagmites and pool substrates at Castañar Cave on the basis of the different diagenetic processes taking place on them.

	Calcite				Aragonite	
	Primary	Micritized	Secondary		Primary	Micritized
			Without aragonite relics	With aragonite relics		
$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	−9.99	−9.53	−9.55	−8.51	−8.66	−7.63
$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	−5.77	−5.21	−5.13	−5.18	−4.84	−4.74

type, the calcite speleothems show well defined banding. In all cases the calcite speleothems have a low Mg content (up to 1.73 mol% MgCO_3) – but higher than that in the aragonite. Sr contents are very low, averaging 0.08 mol% SrCO_3 . The primary calcites have a mean $\delta^{13}\text{C}$ value of -9.99 and a mean $\delta^{18}\text{O}$ value of -5.77 (Table 1).

5.2. Micritization of the speleothems

Polished hand samples of the micritized calcite and aragonite speleothems show a 1 cm-thick, matt white, opaque external coating.

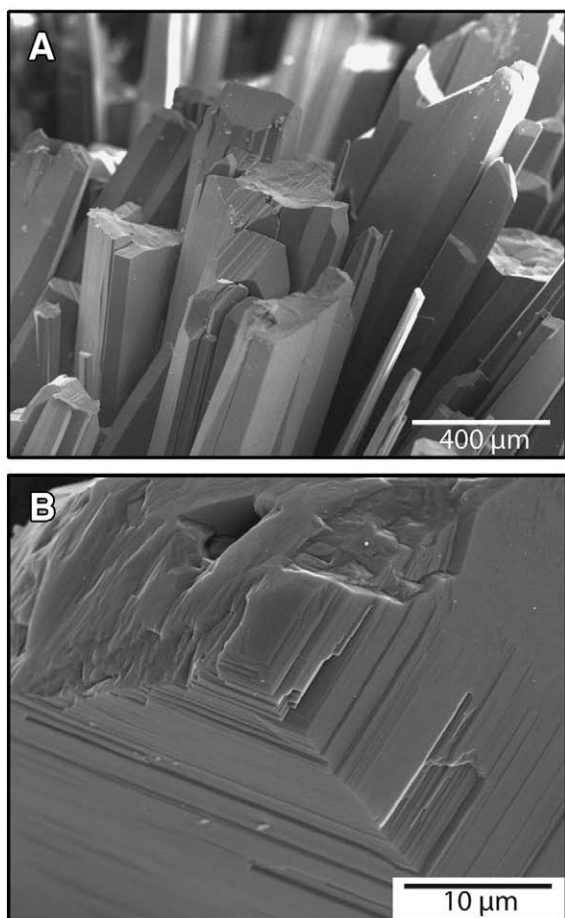


Fig. 2. SEM images of original crystals. (A) Aragonite fibres. The crystals show characteristic smooth surfaces. (B) Calcite crystal showing growing steps and flat faces.

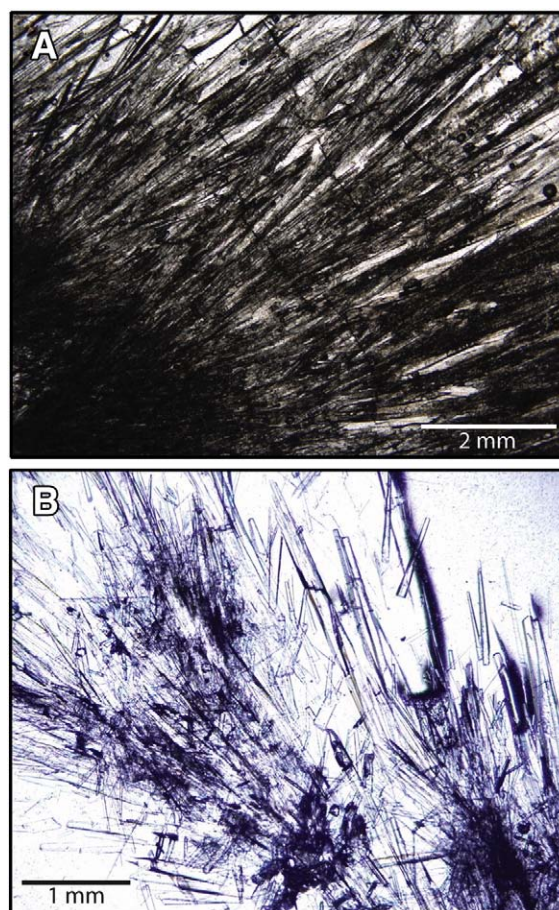


Fig. 3. Thin-section microphotographs with plain-polarized light. (A) Aragonite speleothem almost completely micritized. Micrite has a dark opaque colour whereas the primary crystals are transparent and clean. (B) Branching speleothem. Micrite appears especially in the nucleus of the fans forming dark opaque areas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

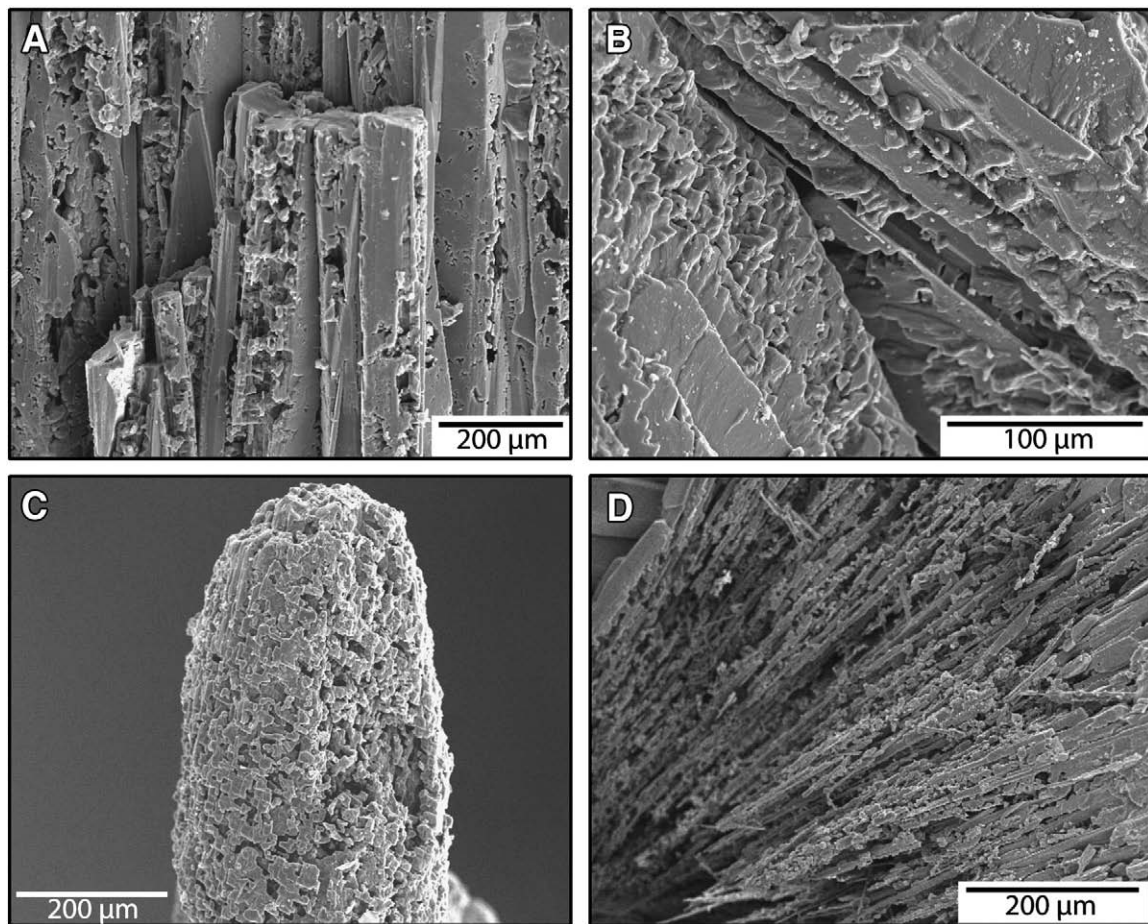


Fig. 4. SEM microphotographs of micrite aragonite. (A) Dissolution features over an aragonite crystal. Micron-sized pores appear and detach parts of the crystal surfaces. (B) Detailed view of the formation of monticules over an aragonite fibre. (C) Aragonite speleothem tip completely covered by monticules that in some parts are separated from the substrate. (D) Fan formed by aragonite needles that are partially dissolved and covered by a mass of residual micrite.

In the inner zone, micritization occurs as thin (mm) concentric lines of similar characteristics to the surface coating.

In the case of aragonite, micrite appears as dark opaque structureless masses around the original crystals that are transparent and clean (Fig. 3A and B). At an advanced stage, none of the original crystals are left and the speleothems are formed entirely of micrite. The micritization process starts when the surfaces of the crystals are etched forming small pores ~2 µm long, that coalesce to form larger ones (Fig. 4A and B). This process releases micron-sized parts of the crystals that stay on the surface and thereby start to form a mat of residual micrite (cf., Jones and Kahle, 1995) (Fig. 4C and D).

The isotopic signals of this aragonite micrite (recognised by DRX) are different to those obtained in the original crystals, especially for $\delta^{13}\text{C}$ which shows a mean value of -7.63 . The mean value for $\delta^{18}\text{O}$ is -4.74 . In the aragonite micrite the Sr content averages 0.13 mol% SrCO_3 , higher than in the primary aragonite (Table 1).

The micrite associated with the calcite speleothems is similar to the micrite found on the aragonite speleothems. It appears as a disordered opaque mass over the original crystals that are usually corroded (Fig. 5A). In some cases, the calcite crystals present micritic lines following the growth bands inside the crystals (Fig. 5B). Under SEM, it is apparent that the primary crystal surfaces are smooth with no dissolution features such as those described by Jones (1987). On the other hand, the surface of the micritized crystals show small protuberances caused by the etching of the surface (Fig. 6A). This etching is followed by the formation of flakes (Fig. 6B) or monticules

(Fig. 6C). The flakes are about 10 µm long and conserve the embossed surfaces of the crystals. Individual monticules in calcite surfaces consist on rounded to euhedral calcite particles detached from the background from which they are formed (Fig. 6C) that are left upstanding after the surrounding material has been dissolved. These small structures form the residual micrite (Fig. 6D).

Geochemical analysis revealed that in the same crystal, the micritized bands contain 1.2 times more Mg (1.05 mol% MgCO_3) than the non-micritized bands. The Sr contents are as low as in the primary calcites. No differences are evident between the isotope values of the original calcite crystals (-9.99 $\delta^{13}\text{C}$ and -5.77 $\delta^{18}\text{O}$) and the calcite micrite (-9.53 $\delta^{13}\text{C}$ and -5.21 $\delta^{18}\text{O}$) (Table 1).

Dissolution and formation of residual micrite, formed of calcite or aragonite, is usually found on the surfaces of the speleothems that stay in contact with waters for the longest time, such as on the tips of the elongated speleothems where water drops accumulate before dripping, or in the surfaces of the larger ones (draperies, flowstones, etc.). In addition, the inner parts of the crystals can also be altered, especially in those crystals that have defects or show compositional zoning (Fig. 7A and B). In the case of calcite, which is commonly zoned, dissolution and micritization preferentially affect those bands with the highest Mg content. Morse and Arvidson (2002) also showed that the dissolution rate of calcites is controlled by the Mg content. All the micrite in this paper is considered as endogenetic, as demonstrated by its distribution, closely controlled by the dissolution of previous crystals.

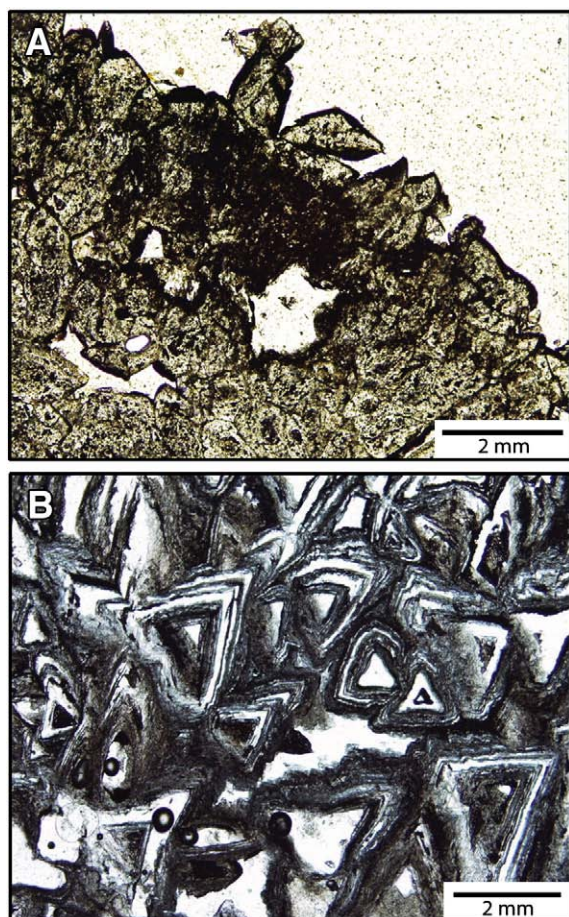


Fig. 5. Thin-section microphotographs with plain-polarized light. (A) Formation of micrite on calcite crystals. Dissolution disaggregates the crystals. (B) Micritization also occurs inside the crystals following their discontinuities.

5.3. Inversion

In hand sample, initially, aragonite speleothems show a shiny translucent white fibrous aspect that contrasts with the speleothems that have undergone inversion which are matt, brownish, and grainy due to the appearance of calcite mosaics.

Under the microscope, the aragonite speleothems that underwent inversion show a mosaic of equigranular calcite crystals that preserved either relic fibres of original aragonite or their textural ghosts (Fig. 8A to C). These fibres or ghosts can be followed from one calcite crystal to the next (Fig. 8A and B). Some inversion also took place in the micritized aragonite, as shown by the presence of darker lines (ghosts of micrite) in the calcite mosaics (Fig. 8B). Elsewhere, the secondary calcite after the aragonite crystals inherited the morphologies of the acicular aragonite crystals, being elongate and usually lacking relics (Fig. 8C).

SEM images show that small euhedral calcite crystals, ~15 μm long, grow on the surfaces of the acicular aragonite crystals (Fig. 9A). If these crystals continue to grow, they would eventually encase the aragonite fibres (Fig. 9B) and in some cases transform them into calcite (Fig. 9C). In other cases the fibres are not completely transformed and aragonite is preserved as relics inside the calcite crystals.

Isotope analyses show that the values of the secondary calcites with aragonite relic fibres are close to those of aragonite micrite. The mean $\delta^{13}\text{C}$ value is -8.51 and the mean $\delta^{18}\text{O}$ value is -5.18 . In secondary calcites lacking aragonite relics but containing ghosts (100% calcite), the values are close to those of primary calcite at -9.55

$\delta^{13}\text{C}$ and -5.13 $\delta^{18}\text{O}$, but with a slight shift towards the aragonite values. The Mg and Sr contents of the secondary calcites are similar to those of primary calcite (Table 1).

6. Interpretation and discussion

The diagenesis of the speleothems in the Castañar Cave is driven by the composition of its waters – which are temporally and spatially variable. Studies performed in recent years have shown that the cave's waters are always saturated with respect to calcite, but vary from saturated to undersaturated with respect to aragonite (Sánchez-Moral et al., 2006). Although calcite is the most common and stable polymorph of CaCO_3 , aragonite formation is favoured when the solutions present a high Mg/Ca ratio and low supersaturations with respect to CaCO_3 (De Choudens-Sánchez and González, 2009). Partially dehydrated Mg attaches to the surface on incipient calcite nuclei, inhibiting their growth (Berner, 1975) but favouring the precipitation of aragonite (Lippmann, 1973; Gutjahr et al., 1996a). The dissolution of the dolostones and magnesites of the host rock in Castañar Cave, provides Mg-enriched solutions that favour the precipitation of aragonite.

Micritization has frequently been reported as a shallow marine diagenetic process involving the obliteration of the internal structure of carbonates via the formation of cryptocrystalline textures (Reid and Macintyre, 1998). Traditionally, the formation of micritic wraps over different skeletal components has been attributed to the action of microorganisms that bore and fill these components (Bathurst, 1966; Calvet, 1982). In contrast, dissolution has been considered the driving mechanism for micritization that takes place in the absence of organic influences (Neugebauer, 1978). This may be the case in the Castañar Cave, where the surfaces of the large crystals began to dissolve partially to form a mass of micron-sized crystals that partially or totally replaced the original components. In the case of aragonite, this micritization continued inwards randomly, following no preferred crystalline discontinuity. In the case of calcite, however, micritization preferentially advances along growth bands that have a high Mg content. Dissolution leading to micritization may be controlled by differences in the amount of Mg and Sr in the primary minerals. The fact that the micritized aragonite contains more Sr, and the calcite more Mg than their corresponding original minerals, suggests that differences with respect to stoichiometric composition may favour the preferential dissolution of these crystals (or zones within these crystals). Experiments on calcite and aragonite containing different amounts of Mg, Sr, and other trace elements have confirmed that the dissolution rates of both polymorphs increase with increasing quantities of these elements (Gutjahr et al., 1996b; Morse and Avidson, 2002). The heavier $\delta^{13}\text{C}$ values of the micritized aragonites compared to their primary counterparts are owed to the fact that $\text{Ca}^{12}\text{CO}_3$ is preferentially dissolved because of its greater mobility (Skidmore et al., 2004). In the Castañar Cave, micritization driven by dissolution occurs when the cave waters are close to undersaturation in either calcite or aragonite. Water with such properties can be found in different areas of the cave (Sánchez-Moral et al., 2006).

Most of the studied speleothems formed by inverted aragonite show a mosaic of calcite crystals with aragonite relics preserved within them. The inversion process appears to take place in two stages. In the first stage the initial porosity of the aragonite fans propitiates the nucleation of small crystals of calcite (10 μm) along the aragonite fibres, which act as nuclei for the growth of larger calcite crystals. Large calcite crystals may grow to incorporate smaller calcite crystals and the aragonite fibres.

The transformation of one polymorph to another in the presence of a fluid takes place by the dissolution of the metastable one, in this case aragonite, and the precipitation of the stable phase, calcite (Perdikouri et al., 2008). A thin film of solution (from 100 Å to 1 μm

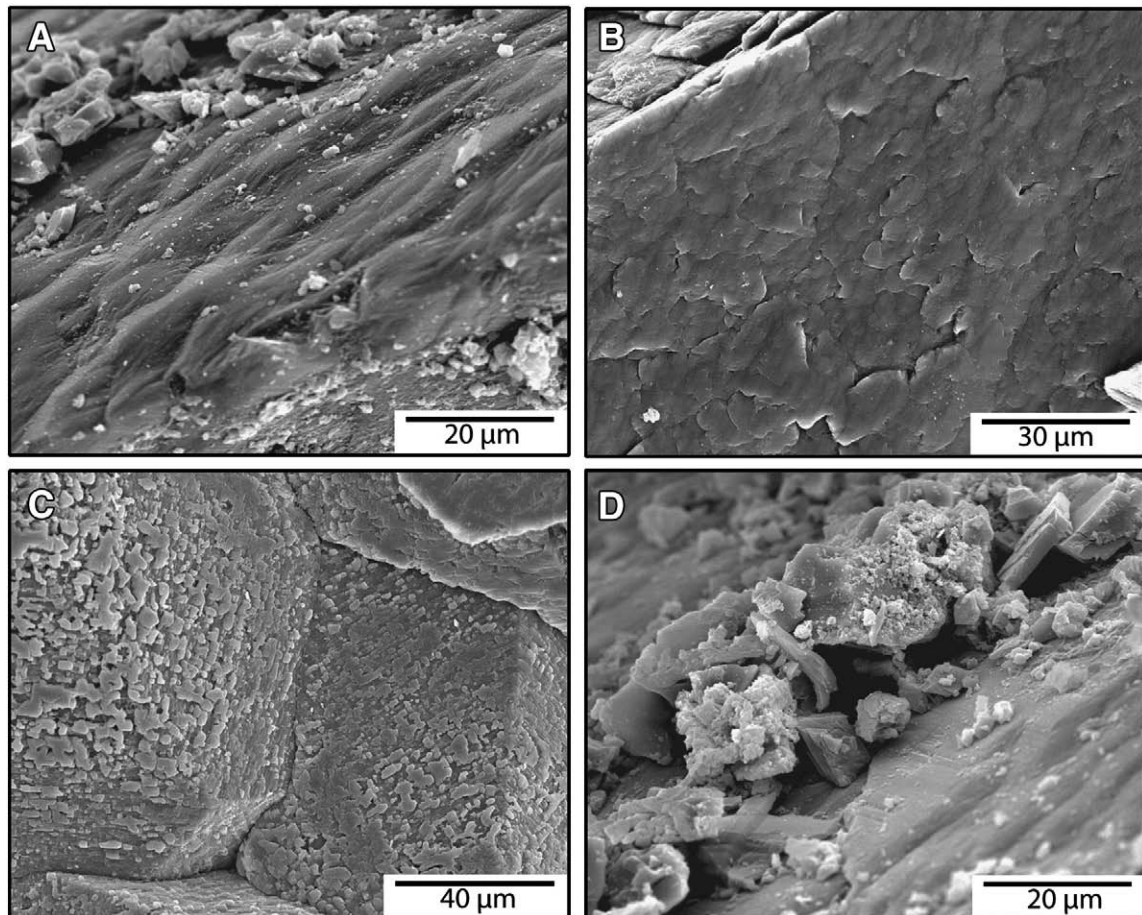


Fig. 6. SEM microphotographs. (A) Etched surface of a calcite crystal. (B) Formation of flakes over a face of a calcite crystal. The flakes conserve the etching of the surface. (C) Small protuberances over a crystal which can lead to the formation of micrite by the detachment of the monticully. (D) Detail of the formation of micrite by the breakage of a flake.

thick) propitiates the dissolution of aragonite, as the solution dissolves aragonite and precipitates calcite it becomes locally saturated in aragonite, leaving relics (Pingitore, 1976; Frisia et al., 2002). The incomplete inversion of the aragonite results in the preservation of aragonite crystals as solid inclusions within the calcite crystals. If the inversion is complete the relics are texturally but not mineralogically preserved (ghosts).

The overall inversion, which occurs at the microscale, takes place when waters are undersaturated in aragonite and oversaturated in calcite (Maliva et al., 2000; Frisia et al., 2002).

In this work it is seen that, as the aragonite relic content increases, the isotopic signals of the relic-bearing calcites become more similar to those of the aragonite micrite, averaging -8.51 $\delta^{13}\text{C}$ and -5.18 $\delta^{18}\text{O}$. This may indicate that inversion progresses easily on previously micritized aragonites, as indicated by Morse and Mackenzie (1990) and Perdikouri et al. (2008). Similarly, in aragonite shells of different ages, Maliva (1998) observed areas of small crystals of dissolved aragonite (which this author called the 'chalky zone') but with a simultaneous precipitation of calcite. In the present work secondary calcites without aragonite relics show isotopic values similar to those of the primary calcite, with a small trend towards those of aragonite. This indicates that these values are the consequence of the composition of the cave waters, with the precursor mineral having only a small influence.

Although microorganisms could play an important role in small-scale diagenetic processes in caves (Jones and Kahle, 1995; Boston et al., 2008), no evidence has been found in Castañar to prove their influence in both micritization and inversion.

7. Implications for the interpretation of the geochemical signatures

The main changes to be expected in the speleothems geochemical signatures result from the interaction of the primary minerals with the cave waters. These waters can be different depending mostly on the climatic conditions and on the time of interaction with the host rock. Thus the reaction of the primary minerals with heavier cave water inputs in more arid periods will result in a heavier isotope values than the initial ones. However, the problem is more complex because of the preference of the different minerals to incorporate heavier or lighter isotopes. In general any transformation of aragonite to calcite will result in lighter isotope values independently of the composition of the cave waters.

Therefore, before starting a palaeoclimate study, detailed petrographical studies must be done to reject the speleothem areas which have undergone any diagenetic process and to focus the study into the primary minerals. This is important specially in caves where metastable minerals as aragonite, high magnesium calcite, etc., can be found. In addition, by the moment, the prediction of the exact pathways of the geochemical signatures through diagenesis is difficult because many factors interplay to vary the initial geochemical signals, such as: climate, initial mineralogy or time interacting with the host rock.

8. Conclusions

The diagenetic processes taking place in the Castañar Cave lead to important changes in the mineralogy, texture and geochemistry of its

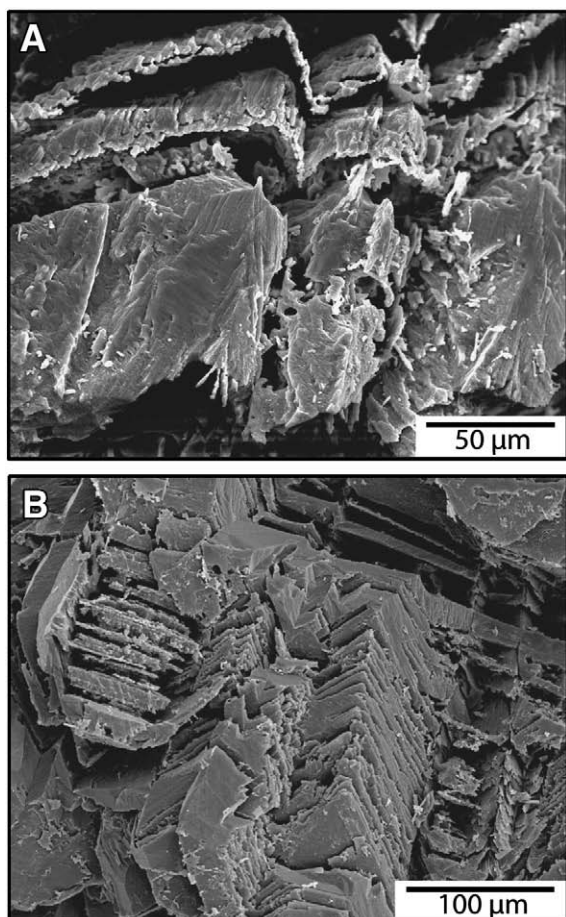


Fig. 7. SEM microphotographs. (A) Appearance of calcite crystals dissolved following crystalline discontinuities or differences in the composition of the growing bands of the crystals. (B) Detailed view of A.

speleothems. Changes in the mineralogy of primary speleothems are due to the stabilization of aragonite, which transforms into calcite. This stabilization also results in the loss of the initial fibrous texture of the aragonite and the appearance of coarse and equant mosaics of calcite, with or without aragonite relics. The secondary calcites show no difference in the Sr and Mg contents comparing to the original calcites, but isotopically the secondary calcites are heavier in $\delta^{13}\text{C}$ than their primary counterparts, especially those containing aragonite relics. The micritization of both aragonite and calcite appears to be driven by partial dissolution without the activity of organisms. The resultant texture consists of mosaics of micron-sized crystals. The isotopic and Sr contents of the micritized calcites are similar to the primary calcites, although their Mg contents are higher. Micritized aragonites show an increase in $\delta^{13}\text{C}$ and Sr.

These results highlight how important diagenesis is in caves, and how the initial features of primary cave minerals can be lost. Some of these diagenetic processes show striking similarities to those that occur in marine deposits, such as micritization and the stabilization of aragonite sediments, although with the differences discussed above. These changes may alter the palaeoenvironmental signals extracted from the analysis of speleothems – and therefore the way in which they should be interpreted. Certainly: 1) secondary calcites have $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values different to those of their primary minerals; care must therefore be taken when identifying materials as primary; 2) the interpretation of palaeofluid characteristics should take into account that diagenesis also resets the major and trace element contents. In agreement with Frisia et al. (2000), the present results also suggests

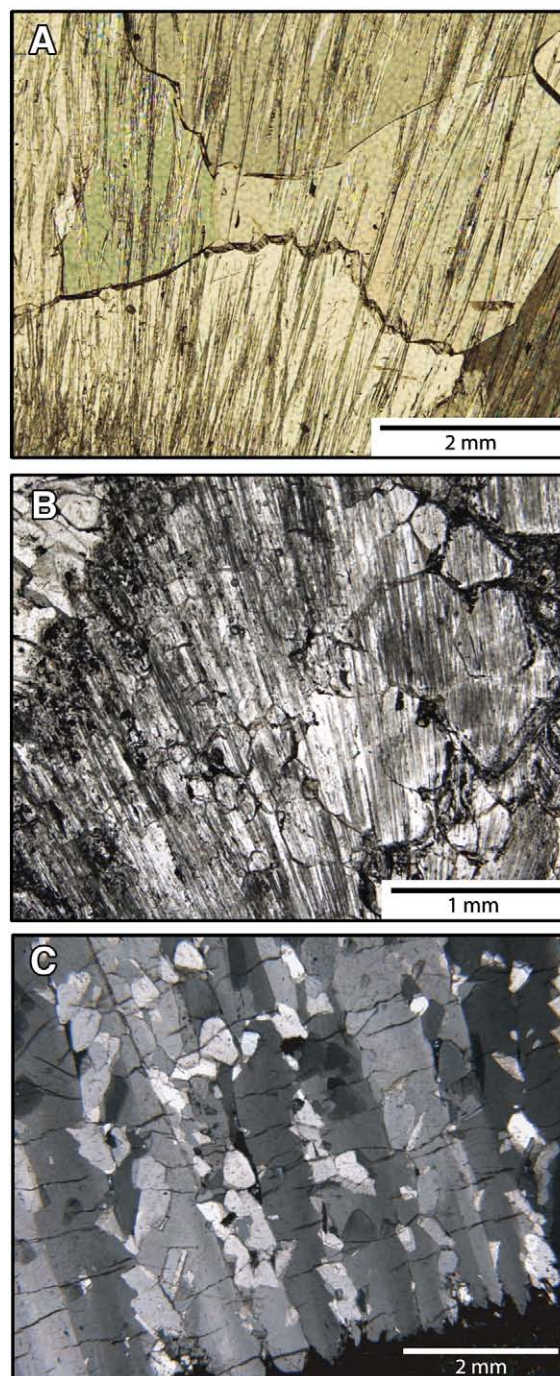


Fig. 8. Thin-section microphotographs. (A and C) Cross-polarized light. (B) Plain-polarized light. (A) Calcite mosaic with aragonite relics preserved. Note how the fibres can be followed from one calcite crystal to another. (B) Calcite mosaic with micritized aragonite relics inside. (C) Calcite crystals with acicular morphology inherited from the aragonite. Small calcite crystals are found between the larger ones.

that if the analysis of calcite is used to extract physical and chemical data for palaeoenvironmental reconstructions or the calculation of growth rates, detailed microtextural (conventional petrography and SEM) studies must necessarily be performed.

Acknowledgments

This work received financial support from the *Junta de Extremadura* through FEOGA-ORIENTACION-FEDER funds, Project CGL-2008-

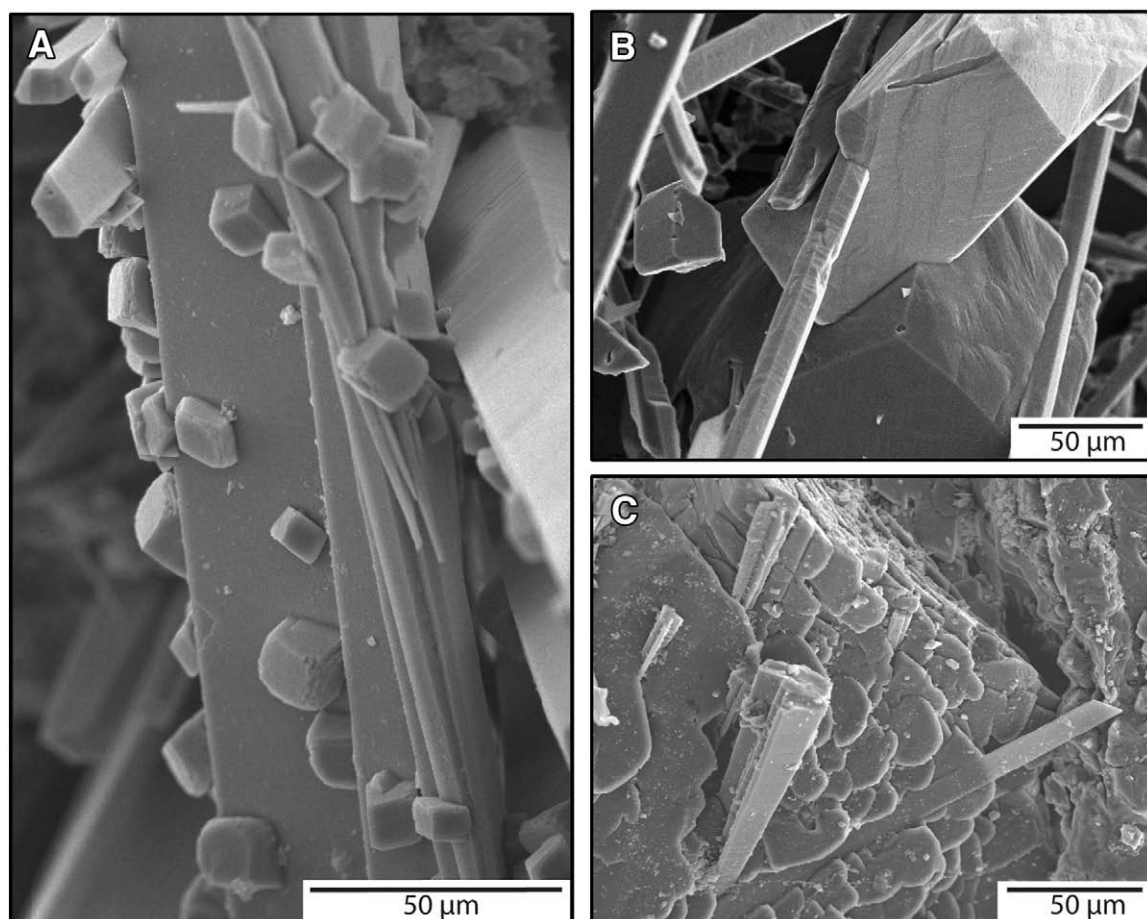


Fig. 9. SEM microphotographs. (A) Aragonite fan with small calcite crystals over the surfaces. (B) Calcite crystals grow surrounding the aragonite fibres including them to its structure. (C) Relic fibres of aragonite included within a calcite mosaic.

05584-C02-02 from the MCINN and UCM-910404. B. Jones is gratefully acknowledged for the critical and constructive comments on the manuscript. I. Gil, P. Muñoz-Barco, E. Martínez and A. Blázquez are thanked for helpful discussion during field work. R. M-G was supported by a JAEPredoc-CSIC grant and A. M-P by an I3P-CSIC grant.

References

- Alexanderson, E.T., 1972. Micritization of carbonate particles: processes of precipitation and dissolution in modern shallow-marine sediments. *Universitet Uppsala, Geologiska Institut Bulletin* 7, 201–236.
- Alonso-Zarza, A.M., Martín-Pérez, A., 2008. Dolomite in caves: recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments. Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology* 205, 160–164.
- Alonso-Zarza, A.M., Gil-Peña, I., Martínez-Flores, E., Muñoz-Barco, P., 2005. La Cueva de Castañar. In: Muñoz-Barco, P., Martínez-Flores, E. (Eds.), *Patrimonio geológico en Extremadura: geodiversidad y lugares de interés geológico*. Dirección General de Medio Ambiente, Consejería de Agricultura y Medio Ambiente, Junta de Extremadura, Mérida.
- Auler, A.S., Smart, P.L., 2004. Rates of condensation corrosion in speleothems of semi-arid northeastern Brazil. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers* 2.
- Bar-Matthews, M., Matthews, A., Ayalon, A., 1991. Environmental controls of speleothem mineralogy in a karstic dolomitic terrain (Soreq Cave, Israel). *Journal of Geology* 99, 189–207.
- Bathurst, R.G.C., 1966. Boring algae, micrite envelopes and lithification of molluscan biosparites. *Geology Journal* 5, 15–32.
- Berner, R.A., 1975. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 489–494.
- Brand, U., 1989. Aragonite–calcite transformation based on Pennsylvanian molluscs. *GSA Bulletin* 101, 377–390.
- Boston, P., Spilde, M.N., Northup, D.E., Curry, M.C., Melim, L.A., Rosales-Lagarde, L., 2008. Microorganisms as speleogenetic agents: passive and active processes. 33rd International Geological Congress. Abstracts, 33, Abstract 1340156.
- Calvet, F., 1982. Constructive micrite envelope developed in vadose continental environment in Pleistocene eolianites of Mallorca (Spain). *Acta Geologica Hispanica* 17, 169–178.
- De Choudens-Sánchez, V., González, L.A., 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO_3 saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *Journal of Sedimentary Research* 79, 363–376.
- Dix, G.R., James, N.P., Kyser, T.K., Bone, Y., Collins, L.B., 2005. Genesis and dispersal of carbonate mud relative to Late Quaternary sea-level change along a distally-steepened carbonate ramp (Northwestern Shelf, Western Australia). *Journal of Sedimentary Research* 75, 665–678.
- Fairchild, I.J., Smith, C.L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., Mathey, D., McDermott, F., E.I.M.F., 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth Science Reviews* 75, 105–153.
- Folk, R.L., 1959. Practical petrographic classification of limestones. *AAPG Bulletin* 43, 1–38.
- Folk, R.L., 1965. Some aspects of recrystallization in ancient limestones. In: Pray, L.C., Murray, R.C. (Eds.), *Dolomitization and limestone diagenesis – A symposium*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication, pp. 14–48.
- Friedman, G.M., 1964. Early diagenesis and lithification in carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Research* 34, 777–813.
- Friedman, G.M., 1985. The term micrite or micrite cement is a contradiction – discussion of micritic cements in microrings is not necessarily a shallow-water indicator. *Journal of Sedimentary Petrology* 55, 777.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., McDermott, F., 2000. Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and Southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research* 70, 1183–1196.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., McDermott, F., Selmo, E.M., 2002. Aragonite–calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics, and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research* 72, 687–699.
- Gutjahr, A., Dabringhaus, H., Lacmann, R., 1996a. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO_3 polymorphs calcite and aragonite I. Growth and dissolution rates in water. *Journal of Crystal Growth* 158, 296–309.
- Gutjahr, A., Dabringhaus, H., Lacmann, R., 1996b. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO_3 polymorphs calcite and aragonite I. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates. *Journal of Crystal Growth* 158, 310–315.

- Hill, C.A., Forti, P., 1997. Cave minerals of the world. National Speleological Society, Huntsville.
- Jarosewich, E.J., Nelen, J.A., Norberg, J.A., 1980. Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostandards News* 4, 43–47.
- Jones, B., 1987. The alteration of sparry calcite crystals in a vadose setting, Grand Cayman Island. *Canadian Journal of Earth Sciences* 24, 2292–2304.
- Jones, B., 1988. Calcite rafts, peloids, and micrite in cave deposits from Cayman Brac, British West Indies. *Canadian Journal of Earth Sciences* 26, 654–664.
- Jones, B., Kahle, C.F., 1995. Origin of endogenetic micrite in karst terrains: a case study from the Cayman Islands. *Journal of Sedimentary Research* A65, 283–293.
- Kobluk, D.R., Risk, M.J., 1977. Micritization and carbonate-grain binding by endolithic algae. *AAPG Bulletin* 61, 1069–1082.
- Lippmann, F., 1973. *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag, Berlin.
- Maliva, R.G., 1998. Skeletal aragonite neomorphism – quantitative modelling of a two-water diagenetic system. *Sedimentary Geology* 121, 179–190.
- Maliva, R.G., Missimer, T.M., Dickson, J.A.D., 2000. Skeletal aragonite neomorphism in Plio-Pleistocene sandy limestones and sandstones, Hollywood, Florida, USA. *Sedimentary Geology* 136, 147–154.
- McDermott, F., 2004. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews* 23, 901–918.
- Milliman, J.D., Hook, J.A., Golubic, S., 1985. Meaning and usage of micrite cement and matrix – reply to discussion. *Journal of Sedimentary Petrology* 55, 777–784.
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Science Reviews* 58, 51–84.
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T., 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier, Amsterdam. 707 pp.
- Neugebauer, J., 1978. Micritization of crinoids by diagenetic dissolution. *Sedimentology* 25, 267–283.
- Pedone, V.A., Ddickson, J.A.D., 2000. Replacement of aragonite by quasi-rhombohedral dolomite in a Late Pleistocene tufa mound, Great Salt Lake, Utah, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research* 70, 1152–1159.
- Perdikouri, C., Kasioptas, A., Putnis, C.V., Putnis, A., 2008. The effect of fluid composition on the mechanism of the aragonite to calcite transition. *Mineralogical Magazine* 72, 111–114.
- Pingitore, N.E., 1976. Vadose and phreatic diagenesis; processes, products and their recognition in corals. *Journal of Sedimentary Petrology* 46, 985–1006.
- Reid, R.P., Macintyre, I.G., 1998. Carbonate recrystallization in shallow marine environments: a widespread diagenetic process forming micritized grains. *Journal of Sedimentary Research* 68, 928–946 Part A.
- Reid, R.P., Macintyre, I.G., 2000. Microboring versus recrystallization: further insight into the micritization process. *Journal of Sedimentary Research* 70, 24–28.
- Rowling, J., 2004. Studies on aragonite and its occurrence in caves, including New South Wales Caves. *Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales* 137, 123–149.
- Sánchez-Moral, S., Cuezva, S., Lario, J., Taborda-Duarte, M., 2006. Hydrochemistry of Karstic Waters in a Low-energy Cave (Castañar de Ibor, Spain). In: Durán, J.J., Andreo, B., Carrasco, F. (Eds.), *Karst, cambio climático y aguas subterráneas*. IGME, Madrid.
- Skidmore, M., Sharp, M., Tranter, M., 2004. Kinetic isotopic fractionation during carbonate dissolution in laboratory experiments: implications for detection of microbial CO₂ signatures using $\delta^{13}\text{C}$ -DIC. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4309–4317.
- Woo, K.S., Choi, D.W., 2006. Calcitization of aragonite speleothems in limestone caves in Korea: diagenetic process in a semiclosed system. In: Harmon, R.S., Wicks, C. (Eds.), *Perspectives on karst geomorphology, hydrology, and geochemistry. A tribute volume to Derek C. Ford and William B. White*. GSA Special Paper. Geological Society of America, Boulder, Colorado.

5.2.1.3. CONCLUSIONES PARCIALES

Los procesos diagenéticos que tienen lugar en la Cueva de Castañar dan lugar a importantes cambios en la mineralogía, la textura y geoquímica de sus espeleotemas. Los cambios en la mineralogía inicial de los espeleotemas son debidos a la estabilización del aragonito, que se transforma en calcita. Esta estabilización también se traduce en la pérdida de la textura fibrosa inicial del aragonito y en la aparición de mosaicos equidimensionales de calcita, con o sin relictos de aragonito. Desde el punto de vista geoquímico, la calcita secundaria no muestra diferencias en el contenido en Sr y Mg en comparación con la calcita original, pero isotópicamente la calcita secundaria es más rica en $\delta^{13}\text{C}$ que la original, especialmente si tiene relictos de aragonito. La micritización tanto de aragonito como de calcita parece ser debida a la disolución parcial de los cristales, sin haber observado ninguna prueba de actividad de microorganismos. La textura resultante es un mosaico de cristales de tamaño micra. Los contenidos isotópicos y en Sr de las calcitas micritizadas son similares a los de las calcitas primarias, aunque su contenido en Mg es más alto. Los aragonitos micritizados muestran un aumento en $\delta^{13}\text{C}$ y Sr respecto al aragonito inicial.

En resumen, las calcitas secundarias tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y contenidos en Sr y Mg diferentes a las de sus minerales primarios, por lo tanto, al interpretar las características del paleofluido se debe tener en cuenta que la diagénesis cambia los contenidos en elementos mayores y trazas. De acuerdo con Frisia *et al.* (2000), los presentes resultados también sugieren que si el análisis de la calcita se utiliza para extraer datos para la reconstrucción paleoambiental o para el cálculo de las tasas de crecimiento, se deben realizar estudios microestructurales detallados para saber si se están analizando las fases primarias o las diagenéticas.

Estos resultados ponen de manifiesto que los procesos diagenéticos operan frecuentemente sobre los espeleotemas, lo cual contribuye a borrar parcialmente las características iniciales de los mismos. Algunos de estos procesos diagenéticos muestran similitudes con los que ocurren en los depósitos marinos, tales como micritización y la estabilización de los sedimentos de aragonito.

5.2.2. METEORIZACIÓN DE LA ROCA CAJA Y CORROSIÓN DE LOS ESPELEOTEMAS DE LA CUEVA DE CASTAÑAR

5.2.2.1. Introducción

Los procesos de meteorización en cuevas son un tema que ha sido comúnmente objeto de estudio, sin embargo los procesos que afectan a la roca caja y a los espeleotemas se han tratado siempre por separado (Ford y Williams 2007). La meteorización sobre espeleotemas se atribuye principalmente al proceso de corrosión por condensación, que se produce cuando el agua que se condensa sobre rocas solubles está subsaturada en alguno de los minerales que forman la roca o los espeleotemas (Tarhule-Lips y Ford, 1998).

Una aproximación teórica a los procesos de corrosión por condensación indica que este proceso tiene un papel importante en la espeleogénesis (Dreybrodt *et al.*, 2005) y, además, la entrada de visitantes a las cuevas ha sido contemplada como una causa adicional de la corrosión (Sánchez-Moral *et al.*, 1999). A pesar de la importancia de los procesos de corrosión, hay pocos trabajos que aborden el efecto de este proceso sobre la morfología y/o la mineralogía de los cristales (Palmer, 2007; Martín-García *et al.*, 2009).

Frecuentemente se ha considerado que la meteorización afecta principalmente a los espeleotemas, sin embargo, el flujo del agua a través de la roca caja favorece también la meteorización de la misma. Las cuevas desarrolladas en calizas o dolomías pueden mostrar las paredes y techos alterados (Ford y Williams, 2007). Dicha alteración es causada por la disolución, lo que provoca un aumento en la porosidad. La parte de la roca caja que está en contacto con la atmósfera de la cueva puede recubrirse por una fina costra de calcita (Zupan-Hajna, 2003) o presentar anillos de alteración (Palmer, 2007).

Los procesos de meteorización son más complejos cuando la roca caja está formada por carbonatos magnésicos o de hierro que contienen, por ejemplo, ankerita o siderita. En este caso se puede formar también una capa de ocre ricos en hierro, como en la cueva eslovaca de Ochitná (Bosák *et al.*, 2002). En presencia de niveles siliciclásticos intercalados los mecanismos de la alteración son más complejos y varían a lo largo de la cavidad (Palmer y Palmer, 2003). Por ejemplo, la alteración de rocas siliciclásticas mediante hidrólisis puede contribuir a la formación de arcillas en las paredes de las cuevas (Martín-Pérez *et al.* 2010).

En la Cueva de Castañar los espeleotemas y la roca caja han sido afectados por diferentes procesos de alteración. Los espeleotemas muestran rasgos de corrosión en las superficies externas y en líneas interiores, mientras que la roca caja aparece recubierta por un material fino de color rojo compuesto por arcillas y óxidos e hidróxidos de hierro. La meteorización ha contribuido a la espeleogénesis y por tanto ha producido importantes contrastes cromáticos en la cavidad.

Los objetivos de este estudio son: (1) proporcionar una descripción detallada de la alteración de los espeleotemas y paredes de la cueva, (2) establecer la secuencia de procesos en la meteorización, (3) comparar la llamada "corrosión por condensación" descrita en las cuevas con el proceso de micritización que ocurre tanto en ambientes meteóricos (Calvet, 1982) como en ambientes marinos (Alexanderson 1972) y (4) discutir los posibles mecanismos que producen la alteración de los espeleotemas y la roca caja de la Cueva de Castañar.

5.2.2.2. Rebeca Martín-García, Andrea Martín-Pérez, Ana M. Alonso-Zarza, (2011). Weathering of host rock and corrosion over speleothems in Castañar cave, Spain: an example of a complex meteoric environment. Carbonates and Evaporites, 26, 83–94.

Weathering of host rock and corrosion over speleothems in Castañar cave, Spain: an example of a complex meteoric environment

Rebeca Martín-García · Andrea Martín-Pérez · Ana M. Alonso-Zarza

Accepted: 24 December 2010 / Published online: 15 February 2011
© Springer-Verlag 2011

Abstract In Castañar cave, weathering processes have been identified on the host rock and speleothems. The result of these processes over speleothems, usually called corrosion, causes the loss of brightness and the formation of a powdery matt outer band. This band is composed by crystals $<4\ \mu\text{m}$ that cover the surface of the speleothems and changes the original texture. Corrosion is caused by partial dissolution of the aragonite and calcite that form the speleothems and results in the formation of these small crystals which are not washed away and remain in situ. The presence of similar bands inside and on the surface of the speleothems indicates that corrosion occurs not only at present time, but it has occurred several times interrupting the development of the speleothems. Castañar cave host rock consists of beds of Fe-rich dolomite and magnesite interbedded with greywackes and shales. Weathering of these rocks produces a clay-rich residue of intense red colour formed by quartz, clay minerals and iron oxides and hydroxides. This residue was formed by in situ alteration of the host rock either by dissolution of the dolomite Fe-rich (insoluble residue) or by hydrolysis of some components of greywackes and shales. In touristic caves, the alteration of both speleothems and host rock has usually been related to the acidification of the atmospheric moisture caused by CO_2 from the breath of visitors. However, the presence of corrosion lines inside and on the surface of the speleothems and the fact that some of the non-visited galleries of the cave also present alteration features, indicates that this process did also occurred in past times and hence is not

related to the presence of visitors. These weathering processes accounted for the outstanding chromatic contrast of the interior of the cave and show that the growth and formation of speleothems cannot be studied without taking weathering into account.

Keywords Condensation corrosion · Weathering · Speleothems · Caves · Micrite · Clays

Introduction

Processes of weathering within caves are commonly analyzed separating the processes affecting the host rock from those affecting the speleothems (Ford and Williams 2007). The later are mostly attributed to the process of condensation corrosion which occurs where water condensing on the wall cavities of soluble rocks is undersaturated on the specific mineral, thus the mineral can be dissolved (Tarhule-Lips and Ford 1998). Theoretical approach to the condensation corrosion processes indicates that this process has an important role in speleogenesis (Dreybrodt et al. 2005). The entrance of visitors has been envisaged as one additional cause of the corrosion (Sánchez-Moral et al. 1999). In spite of the importance of the corrosion processes there are very few descriptions (Palmer 2007; Martín-García et al. 2009) on the effect of this process on the crystal morphology and/or mineralogy and so the corrosion and/or weathering of speleothems may be not fully understood.

Very commonly it is considered that weathering mostly affects speleothems, however, the infiltration of the water through the host rock favours its weathering. Cave rocks developed in limestones or dolostones may show weathered walls and ceilings (Ford and Williams 2007). The

R. Martín-García (✉) · A. Martín-Pérez · A. M. Alonso-Zarza
Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias
Geológicas, Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM),
28040 Madrid, Spain
e-mail: rmartingarcia@geo.ucm.es

weathering is caused by dissolution which causes an increase of porosity and when the weathered rock is in direct contact with the cave environment, the cavities can be coated by a thin calcite crust (Zupan-Hajna 2003) or form weathering rings (Palmer 2007). The weathering processes are more complex when the host rock is formed by Mg or ferroan carbonates, containing for example ankerite or siderite. Fe-rich ochres may appear coating the cavities, as in Ochitná Aragonite cave in Slovakia (Bosák et al. 2002). In the presence of siliciclastics interbedded or capping the carbonate host rock (Palmer and Palmer 2003) the mechanisms of weathering are more complex and varied along the cavities. Moreover, weathering of siliciclastics through hydrolysis can also notably contribute to the presence of clays coating the cave walls (Martín-Pérez et al. 2010).

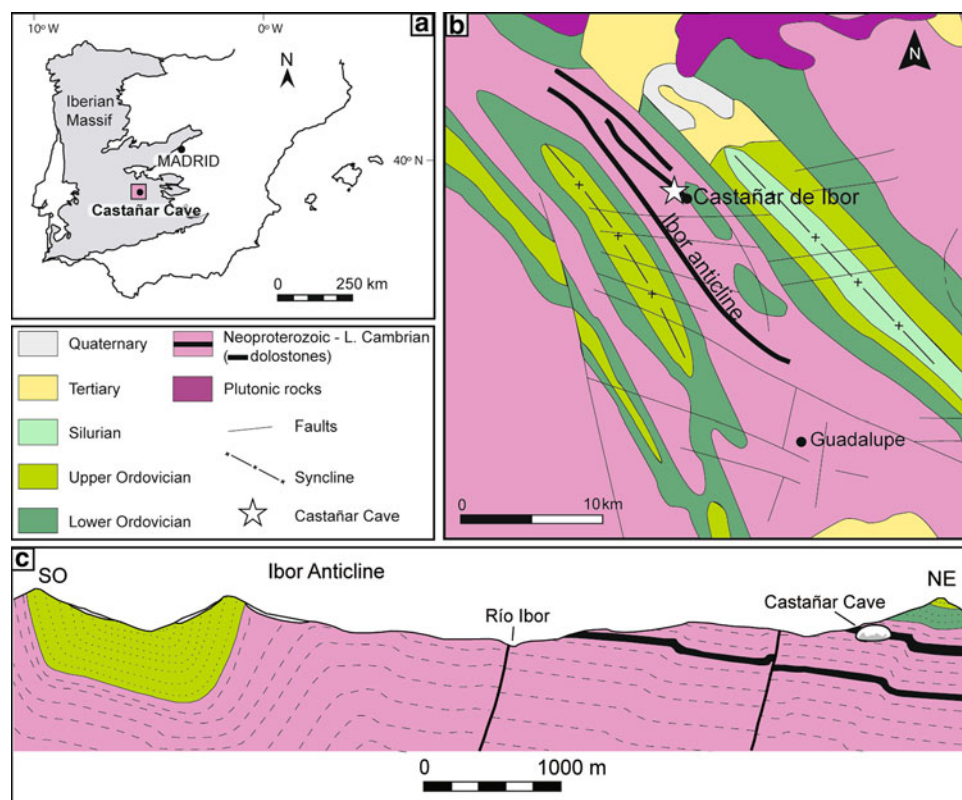
In the Castañar cave both speleothems and host rock show different types of weathering. The speleothems show external surfaces and inner lines indicative of corrosion, whereas the host rock appears coated by a fine red material composed of clays and iron oxides/hydroxides, but it is not possible to find weathering rings. The weathering controlled further speleogenesis within the cave, but also contributed to chromatic contrasts that can be observed within them. The aims of this study are: (1) to provide a detailed description of the weathering of both speleothems and cave walls, (2) to establish the

sequence of steps involved in the weathering, (3) to compare the “so-called” condensation corrosion processes described in caves with the micritization process occurring in both meteoric (Calvet 1982) and marine realms (Alexanderson 1972) and (4) to discuss the possible driving mechanisms for the weathering of the Castañar cave speleothems and host rock. A wide overview on a complex weathering system occurring within karstic settings is offered.

Geological setting

Castañar cave is located in the town of Castañar de Ibor, in Cáceres, Spain. Geologically, this area belongs to Central Iberian Zone, in the SE of Iberian Massif, to a sector named Domain of Vertical Folds (Fig. 1a). In this domain, broad antiforms of NW–SE direction contain Neoproterozoic–Early Cambrian rocks while Ordovician–Silurian materials crop out in the narrow synclines, well marked by the Armorican Quartzite (Fig. 1b, c) (Díez-Balda et al. 1990). Castañar cave is located in the Ibor Anticline, hosted in the upper part of the Neoproterozoic–Early Cambrian rocks (Fig. 1c) which conform the Ibor Group (Álvarez Nava et al. 1988). This stratigraphical unit is formed by a shallow marine succession consisting of shales and sandstones with intercalation of carbonate levels.

Fig. 1 Geological setting of Castañar cave. **a** Location of the studied area within the Iberian Peninsula. The gray zone corresponds to the Iberian Massif. **b** Simplified geological map of the region. Modified from Nozal and Pérez (1985). **c** Geological section through the Ibor Anticline. The cave is developed in the dolostone layers of the Neoproterozoic series (black lines)



The host rock

Shales and sandstones form well-defined beds from few millimetres up to 1–2 m thick. Alternation of shales and sandstones (greywackes) is visible at all scales, ranging from lenticular to flaser bedding. Other sedimentary structures recognised are laminated bedding, current and oscillation ripples and desiccation cracks. The shales appear in levels from only few millimetres thick up to 10 cm and they show dark grey to black colour. They are composed of clay minerals and quartz, with smaller amounts of plagioclase and K-Feldspar. Clay minerals are mainly illite, chlorite, smectite and kaolinite. In some levels it is possible to find pyrite. Greywackes can appear forming layers of only few millimetres thick alternating with shales and they can also appear as laminated beds up to 1–2 m thick. The grain size varies from very fine to medium, being the mean size of the quartz grains 0.15 mm. The grains are quartz mono and polycrystalline, chert, up to 10% of plagioclase and K-Feldspar and occasionally tourmaline (Fig. 2). They are classified as greywackes because they contain up to 40% of clayey matrix (Fig. 3a) mainly consisting of illite, chlorite, smectite and kaolinite. Dolomitic cement is abundant and there are fractures filled with quartz cements.

The carbonates are dolostones and magnesites. They can appear in thin centimetric intercalations between shales and sandstones or form well defined beds from few centimetres up to 2–3 m thick. In the field dolostone show grey colour and it is possible to recognise some depositional features like laminated bedding, desiccation cracks or ghosts of allochems of the fossil *Cloudina hartmannae* (Vidal et al. 1994). Under the microscope dolostones are formed by

anhedral Fe-dolomite crystals forming xenotopic mosaics (Fig. 3b). Some quartz cements are also present. In the field, magnesite is seen as a brown-caramel crystalline rock. Under the microscope it is seen as very euhedral crystals with shapes varying from prismatic to hexagonal and which can have up to 4 mm size. They can appear as individual crystals replacing the dolomite (Fig. 3b), associated to stylolites or forming porphyrotopic to subidiotopic mosaics (Herrero-Fernández et al. 2010). Minor amounts of siderite have also been found.

Castañar cave

Castañar cave is a tourist cave with a wide range of speleothems of diverse mineralogy and morphology. From its opening to the public the entrance to the cave has been strongly controlled and only few persons each year have visited the cave.

The Castañar cave is a maze cave consisting of an intricate network of sub horizontal galleries few metres wide and about 2 m high. The cave passages and rooms follow the N150E orientation of the host rock structure and their morphology reproduces the geometry of the decametre-scale folds of the area (Alonso-Zarza et al. 2010). These passages were formed by dissolution of the carbonate levels and subsequently enlarged by collapses of the overlying siliciclastic beds (Alonso-Zarza et al. 2005). All this indicate clear structural and lithological control on the formation of the cave and the distribution of speleothems (Alonso-Zarza et al. 2010). No sand or other detrital material have been found to indicate transportation and sedimentation inside the cave.

Fig. 2 XRD pattern showing mineralogy of a sample of greywacke from the host rock. (Q quartz, D dolomite)

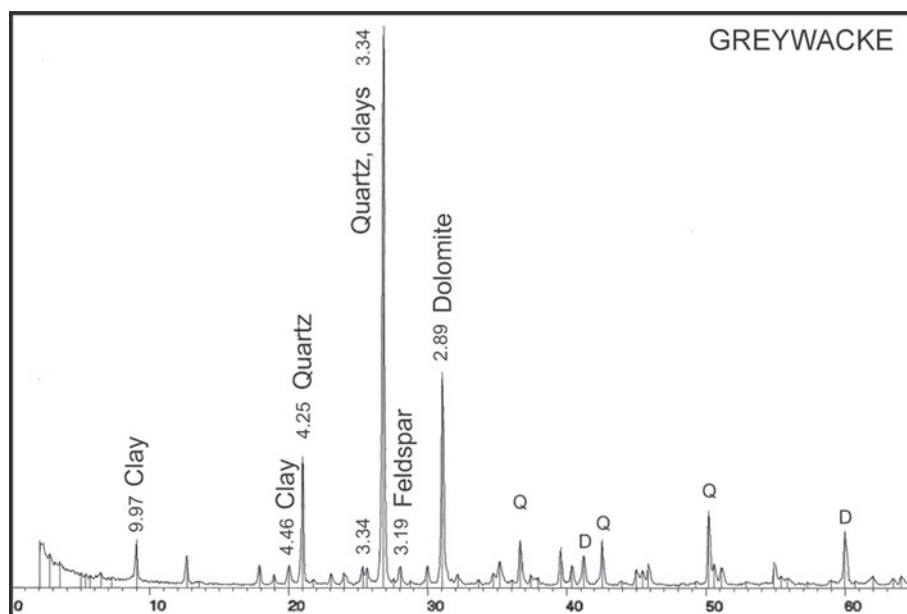
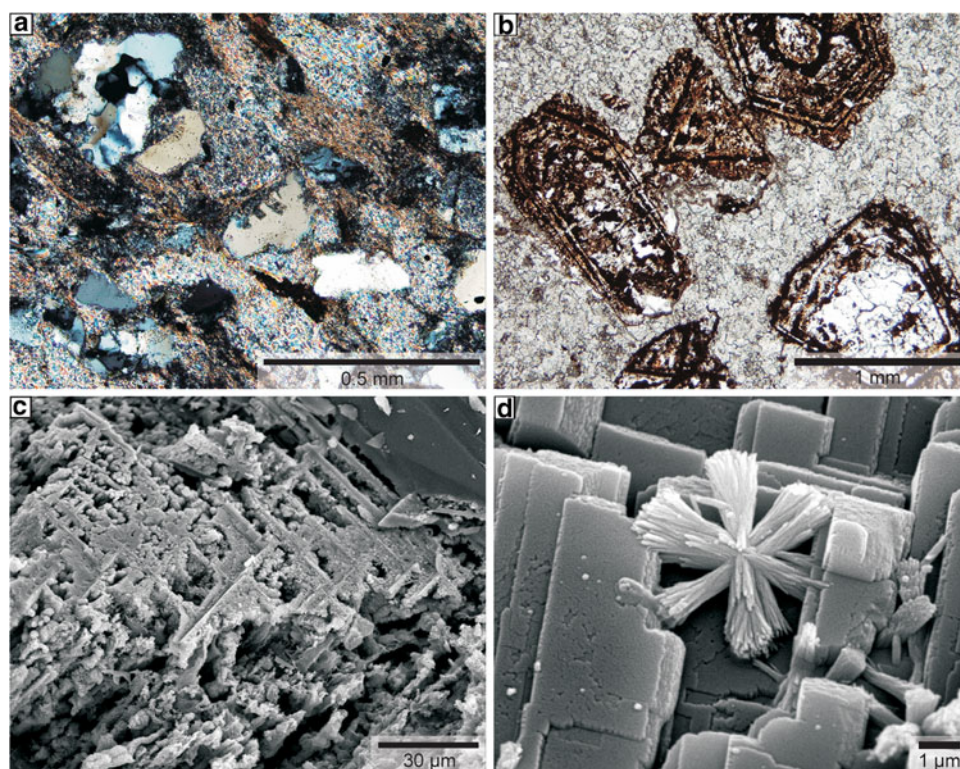


Fig. 3 Petrography of the fresh (a) and weathered (b–d) host rock. **a** Photomicrograph of a sample of greywacke. Notice the large amount of clayey matrix between the grains of mono and polycrystalline quartz. Cross polarized light. **b** Photomicrograph of the carbonates. Four euhedral crystals of magnesite in a xenotopic mosaic of smaller dolomite crystals. The magnesite shows signs of alteration, being largely transformed into iron oxide fibres. Plane polarized light. **c** SEM image of the alteration of magnesite crystals, mainly taking place along growth lines. **d** Closer SEM image of the alteration. The star-shaped aggregates of fibres are rich in iron, and have been interpreted as goethite



The cave has just one entrance situated 590 m above sea level that is opened only during the visits, so there is little interchange with the surface atmosphere. The environmental parameters inside the cave are very constant throughout the year (Fernández-Cortés et al. 2009). The mean temperature of the cave is 16.94°C and shows a yearly variation of only 0.09°. Mean CO₂ concentration in the cave atmosphere is 3,680 ppm, with an annual oscillation of 1,120 ppm (Sánchez-Moral et al. 2006). Relative humidity approaches 100% (Fernández-Cortés et al. 2010). At present there is no flowing water in the cave, although there are three small pools, and drip and capillary seepage water occur throughout the cave. The nature of the host rock determines the composition of the infiltration cave waters, which have a Ca/Mg ratio of 0.5 to >1 and are usually saturated with respect to calcite, aragonite and dolomite (Sánchez-Moral et al. 2006; Fernández-Cortés et al. 2010). There is another source of water in the condensation of moisture.

Materials and methods

Conventional optical petrography studies were performed on corroded speleothems and host rock samples. To make the thin sections the samples were submerged in a resin containing Epofer EX 401 and Epofer E 432 in a vacuum system before cutting and polishing. Scanning electron

microscopy observations were performed on gold-coated samples using a JEOL 6400 electron microscope working at 20 kV and with a resolution of 35 Å. The mineralogical composition of the samples was determined by X-ray diffraction using a Philips PW-1710XRD system between 2 and 65° 2 θ . For clay mineralogy, fractions <2 μ m were analyzed using oriented air dried slides that were ethylene glycol solvated and heated at 550°C.

Weathering of the host rock

Description

In the field, in many of the outcrops the rocks of the Ibor Group appear strongly weathered, partially losing their original texture. This process has different intensity and effects depending on the type of rock. Alteration of shales and sandstones enhances the lamination and sedimentary structures of the rock. Transformation in the carbonates can be much more significant. The surface of dolostone and magnesite presents a brown colour and powdery texture in the field. In some cases, thick beds of carbonate appear totally formed by a very soft, porous and powdery material of brown-red colour composed of loose crystals floating in a red clayey iron rich matrix. Examination of the rocks under the microscope reveals that the alteration is much more pronounced in the magnesite-rich levels. In the

Fig. 4 XRD pattern showing mineralogy of a sample of the weathered carbonate from the host rock. (*Q* quartz, *G* goethite)

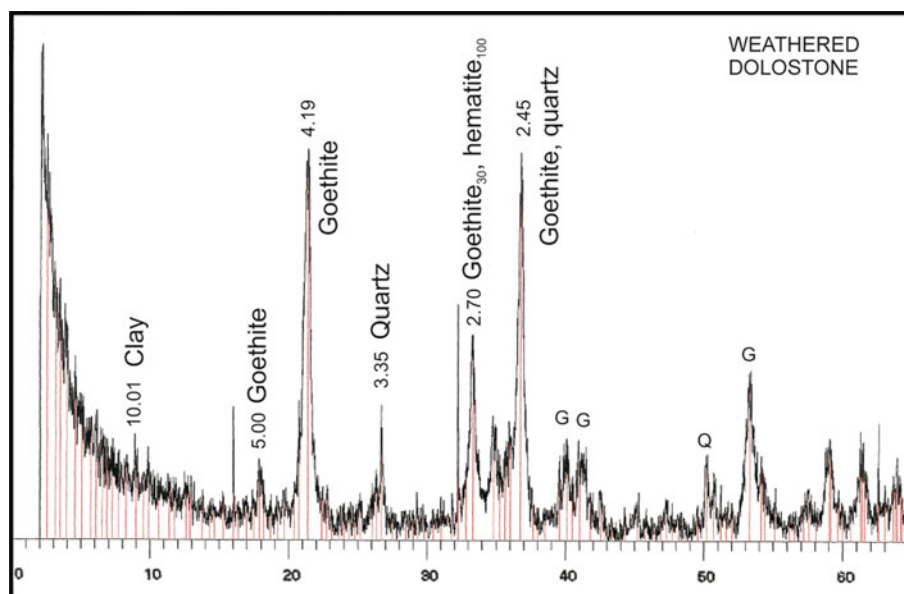
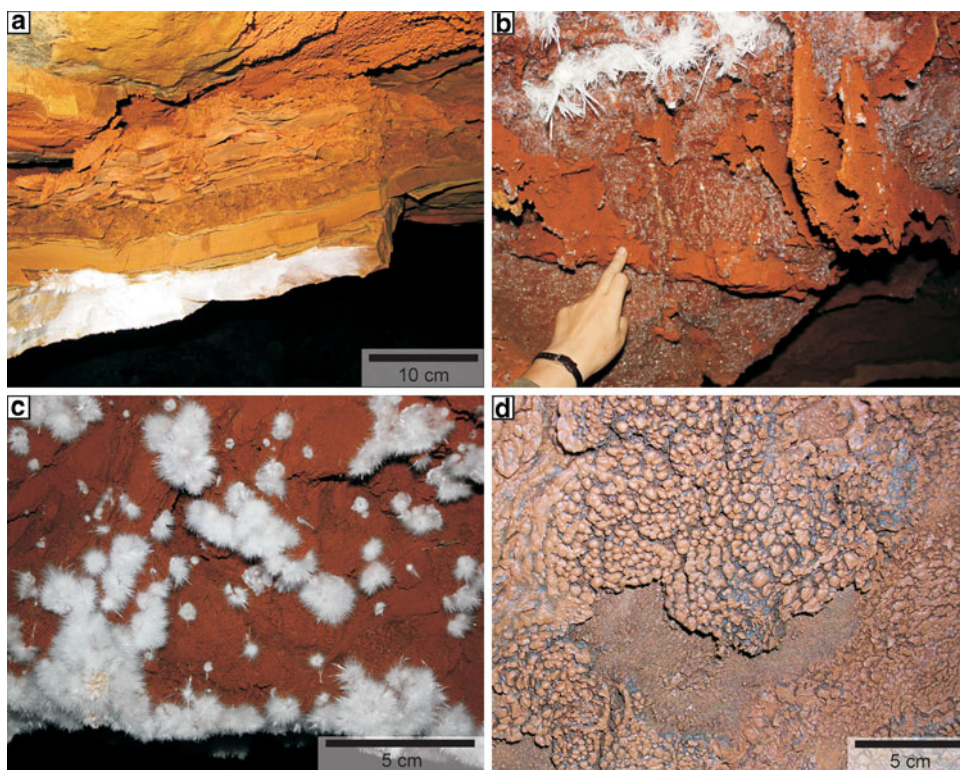


Fig. 5 **a** Alteration of the bedded host rock inside the cave. Some of the layers have been totally transformed into a soft porous material and all the surfaces are covered by red clays. **b** Red clays coat the remains of non dissolved cements filling fractures, giving a box-work like structure. Some branching speleothems nucleate over the red clays. **c** Aragonite frostwork nucleating over the red clays. **d** “Knobby” clay coatings, formed by superficial smooth globules

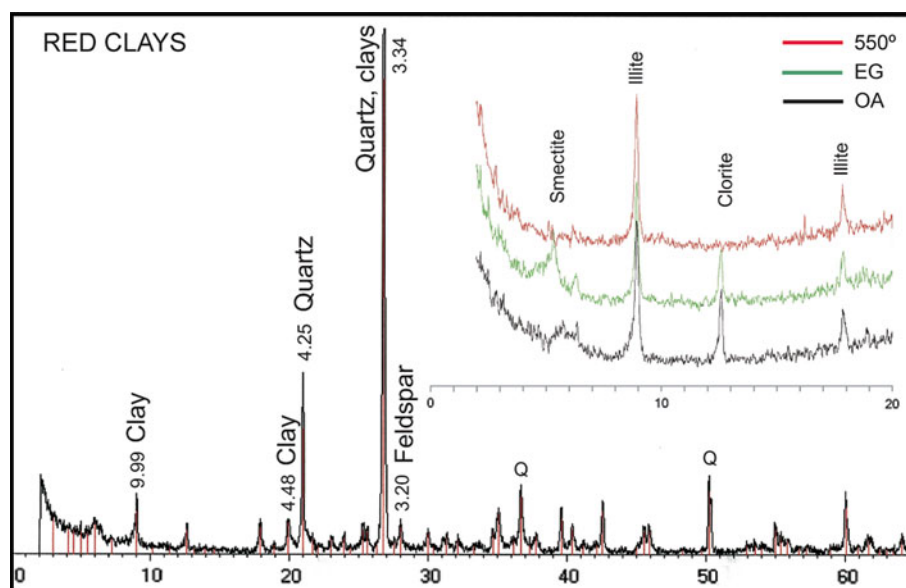


altered areas, the euhedral magnesite crystals appear totally replaced by fibres of iron oxides (Fig. 3b). SEM observation on the weathered carbonates also shows the euhedral crystals of magnesite coated by fibres (Fig. 3c) of about 5 µm of size forming small star-shaped aggregates (Fig. 3d). EDS analysis in this fibres gives a strong peak on iron. The alteration product is mainly composed of goethite and hematite, and minor amounts of quartz and clay

minerals with different amount of dolomite and magnesite crystals (Fig. 4).

Inside Castañar cave, the cavity walls show a striking intense red-brown colour. The carbonate layers show a very porous and powdery texture (Fig. 5a), similar to the weathered carbonates in the outcrops outside the cave, and the silicilastic bedrock can also appear altered, showing soft, disaggregated texture. The intense red colour of the

Fig. 6 XRD pattern showing mineralogy of the red clays. XRD pattern of <2 μm fraction in the upper right corner



walls is due to the presence of thin coatings of red-brown clays over the host rock. The red clays form coatings from 2 mm to 3–4 cm thick which cover the ceilings, the walls, the blocks on the floor and the floor itself in most areas of the cave. They formed on the host rock and in some places it is possible to recognise a gradual transition between the texture of the host rock and the clays. Red clays can reproduce the centimetric lamination of shales and greywakes, or accumulate over the cements which form in the fractures perpendicular to the sedimentological structures, resulting in a boxwork-like structure (Fig. 5b). Only in few cases, the clays have been washed off, depositing over and staining the surface of some speleothems as stalactites or draperies. In general, they stay in situ and they can be the substrate where speleothems as frostwork or crusts nucleate (Fig. 5c). The clays in the coatings are wet and they show very porous and soft texture being possible to distinguish three types: (1) Homogeneous coatings are uniform layers of only few millimetres thick with smooth surfaces and non internal structure. They cover large areas of the cave; (2) knobby coatings show globular patterns of 1–5 mm diameter and smooth surface in the external part (Fig. 5d) and (3) lumpy coatings. In this case the clays are forming aggregates or “lumps” of only 1–2 mm size. The lumps or little globules can appear aligned one over the other forming branching-shape structures of about 1–2 cm size. This type of coating can be few centimetres thick.

XRD analyses of clay coatings show a mineralogy dominated by quartz, clay minerals and iron oxides and hydroxides, as hematite and goethite. Other minerals less abundant are feldspars, dolomite and magnesite. Clay minerals identified are illite, chlorite, kaolinite and smectite (Fig. 6).

Interpretation

The extremely porous, soft and powdery material of brown-red colour formed at the expense of the carbonates in the outcrops outside the cave is interpreted to be the residue of the alteration of Fe-dolomite, magnesite and siderite. During dissolution processes the iron present in these minerals is released and subsequently oxidised forming the goethite and hematite. This process is evidenced by the petrography of the rock, which shows the alteration of magnesite crystals to iron oxide fibres, and how these fibres are preferentially distributed along the growth lines of the crystals (Fig. 3b). This distribution of the fibres along growth lines is also seen under SEM (Fig. 3c), and the corresponding EDS analyses confirm their Fe-rich composition. The goethite, hematite clay minerals and quartz revealed by XRD represent the insoluble residue of the rock.

Regarding the clay coatings on host rock inside the cave, there are two possible origins (Ford and Williams 2007): allochthonous, as fluvial flows or infiltration from soils overhead, or autochthonous, coming from the weathering of the walls. In Castañar cave, the most likely origin of the clay coatings is autochthonous, as an in situ alteration of the mixed carbonate-siliciclastic host rock, based on the following observations: (1) In Castañar cave there is no evidence of major streams transporting clastic sediments and the clays form only as relatively thin coatings, without showing any sign of transportation. (2) The close relationship between host rock and the clays. Clays reproduce textures and shapes of the host rock and it is possible to see transitional textures between the host rock and the clays. (3) The insoluble residue of the dolostones and magnesites is

mainly formed by goethite and clay minerals, similar to the “ochres” produced in Ochtiná cave from alteration of ankerites and siderites (Bósak et al. 2002). (4) The similar composition of the siliciclastic fraction of the red clays to the composition of shales and greywacke from the host rock. Although the in situ alteration of bedrock seems to be the main mechanism of formation of the red clays, some contribution of infiltrated clays from soils overhead cannot be discarded.

The weathering of the host rock is due to different processes: (1) Dissolution of the dolomite, siderite and magnesite results in formation of goethite and hematite. Iron oxides and hydroxides in caves are generally considered to form by oxidation of iron sulphides, such as pyrite (Onac 2005; Palmer 2007). In Castañar cave, pyrite is present but not very abundant; contribution of the formation of oxides from pyrite alteration is considered to be minor. Part of the quartz and clay minerals are also produced by dissolution of carbonates, and they represent the insoluble residue. (2) Quartz, clay minerals and feldspars can also come from physical and chemical disaggregation of shales and greywackes and clay minerals can represent weathering remains produced by hydrolysis of silicates (Velde 1992).

Such in situ transformation of the host rock, also called corrosion, is produced by water–rock interaction. In present days, there are no big flows of water in the cave, only intermittent drippings and three small permanent pools. Thus, there are two possible sources of water which can lead to alteration of the host rock: surface waters which enter the cave by percolation and water produced by condensation of moisture. In addition, it is also possible that weathering of the host rock was already initiated in previous stages of cave history.

The speleothems in Castañar cave

In Castañar cave there is a wide variety and abundance of speleothems. They can be found in all the rooms on the floor, walls and ceiling. They present very different morphologies, but in general the speleothems in Castañar cave can be grouped into massive and branched types (Alonso-Zarza et al. 2010). The branched ones are usually formed by aragonite and the massive ones by calcite. The branched speleothems include: frostwork, anthodites and helictites and the massive type include stalactites, stalagmites, draperies and flowstones. Less common speleothems are coralloids, crusts, gour, rafts and moon-milk.

The minerals that form the speleothems are calcium carbonates, most of them aragonite and calcite, although less common speleothems like moon-milk and crusts are composed of magnesium carbonates, mainly huntite,

magnesite and dolomite (Alonso-Zarza and Martín-Pérez 2008).

This study focuses mostly on the corrosion processes affecting the dominant minerals within the cave, which are aragonite and calcite. Aragonite consists of clear acicular crystals not longer than 4–5 cm and $\approx 50 \mu\text{m}$ wide. Calcite appears as a mosaic of small crystals 0.5 mm size or as palisade crystals 2 mm long.

Corrosion of the speleothems

Description

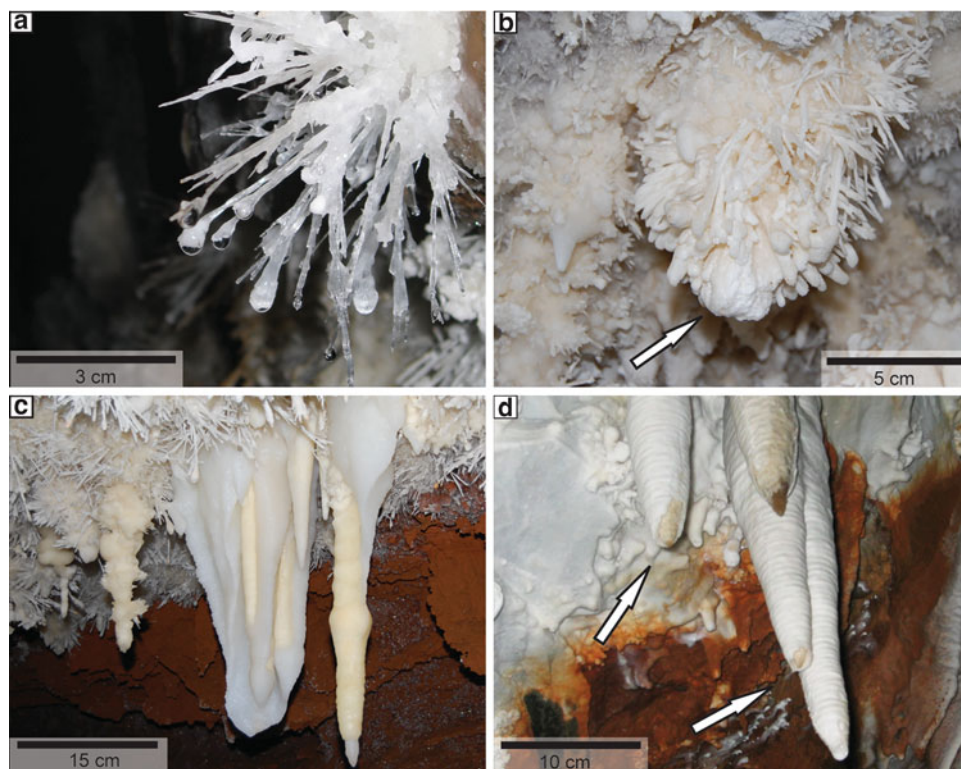
Both aragonite and calcite speleothems can be affected by this process, any type of speleothem is likely to appear corroded. The main features shown by corroded speleothems are: (1) the loss of shine, they show a dull aspect in comparison with the non corroded ones which are brilliant and translucent (Fig. 7), (2) the presence of a powdery and matt surface, which stains to the touch. The corrosion surface can be from less than 1 mm to 5–6 mm, if it is thick enough, it usually falls off so the inner fresh part of the speleothems can be seen (Fig. 7d) and (3) the presence of inner corrosion lines that have the same appearance than the outer surface layer. These lines can be seen in polished hand samples (Fig. 8a, b). All of these lines are concentric and appear between layers of clean crystals. The thickness of the lines is highly variable and sometimes they are invisible to the naked eye (Fig. 8d). These lines can be counted and there is the same number of lines at both sides of the central channel, but the thickness and distance between them is different (Fig. 8d). Normally the thickest line is the one corresponding to the present corrosion surface.

Under the microscope, corroded speleothems show an alternance between fresh calcite and/or aragonite crystals and a dark opaque structureless mass (Fig. 9a, b). This mass corresponds to the white layers of the corrosion. This mass is located over the boundaries between crystals (Fig. 9a) and when the process is advanced it affects the inner parts of the crystals (Fig. 9b), this progression of the corrosion to the interior of the crystals sometimes follows preferential surfaces like the growing lines but in other occasions it advances massively destroying the initial texture of the crystals.

Under the SEM, the dark mass is revealed as an unordered collection of small crystals ($<4 \mu\text{m}$) covering the surface of the crystals (Fig. 9c). Both aragonite and calcite are affected by this process which occurs in different stages, but the way the corrosion advances in each of them is different.

Aragonite corrosion is done in two main stages. In the first one the corrosion produces small pores that contribute

Fig. 7 **a** Fresh aragonite anthodite precipitation today. **b** Aragonitic anthodites corroded specially on the tips (*white arrows*). The overall aspect is chalky and matt. **c** Calcitic stalactites with a smooth and shiny surface. **d** Corroded stalactites, the tips have lost their chalky coating (*white arrows*)



to the initial individualization and division of the crystals. In the second stage the pores are larger. Parts of the crystals are completely separated and form a mass of small crystals that, if there is no leaching, stay as a wrap constituting the surfaces of corrosion.

In the case of calcite the first stage is a superficial flaking of the crystals (Fig. 9d), then when these flakes are separated from the original crystal, and again if there is no leaching by cave waters, the flakes will form a coating over the crystal, which at this time has lost its idiomorphic morphology.

In both cases, the most advanced stage of corrosion leaves a mass of small ($<4\ \mu\text{m}$) crystals in which the only feature that is preserved from the original crystal is its morphology.

Interpretation

Corrosion lines represent antique corroded surfaces of the speleothem. The arrangement of alternating concentric lines of clean crystals and corroded crystals, suggests different stages in the life of speleothem. The stages in which crystals are formed are the growing stages, due to the input of calcite or aragonite saturated waters. The corrosion lines indicate stops in growth and subsequent corrosion. This corrosion could occur either by a change in water chemistry that would have become undersaturated and therefore corrosive or by the non-entry of water at all, which would

allow the condensation of atmospheric moisture (undersaturated) on the surface and the corrosion of the speleothems.

The corrosion of the large crystals that form the body of the speleothems is due to partial dissolution. The result of this process is a surface composed of the remnant powder of the corrosion. These remnants are crystals of $<4\ \mu\text{m}$ long that are not washed by water, remaining on the surfaces of the crystals as a mass. Classically in the literature, carbonate crystals of $<4\ \mu\text{m}$ have been called micrite (Milliman et al. 1985; Jones and Kahle 1995). Formation of micrite at the expense of previous carbonate components has usually been related to microorganisms in shallow marine environments (Alexanderson 1972; Reid and Macintyre 1998; Perry 1999) where the microorganisms bore and fill the carbonatic components of the sea floor—the product of the process of corrosion in Castañar cave is the same, crystals smaller than $4\ \mu\text{m}$. As no biological activity has been found related to the corrosion process in Castañar cave, not even in the most superficial areas of the speleothems, it can be said that corrosion/partial dissolution is a process consisting of the inorganic micritization of the speleothems.

The fact that the corroded outer bands are, in most cases, the thicker, may indicate either that the corrosion process in the old surfaces that today are internal band was shorter than the process on the current surface, or that they lost thickness when the new growth bands were formed due to

Fig. 8 **a** Polished sample of a stalactite. **b** Detailed view of **a**. From the surface to the inner zone it shows: a superficial corrosion layer (*white*), clean crystals (*gray*) and a wide whitish zone that contains concentric *white corrosion lines* of different thickness. The *holes in the middle* are the relics of the central channel that has been partially cemented. **c** Sketch based on **b**. **d** Micro photograph with plain polarised light. The *white lines* in hand sample here correspond to the *darker ones*. The number of corrosion lines observed under the microscope is larger than the observed in the hand sample; also, the number of lines at each side of the central channel is the same

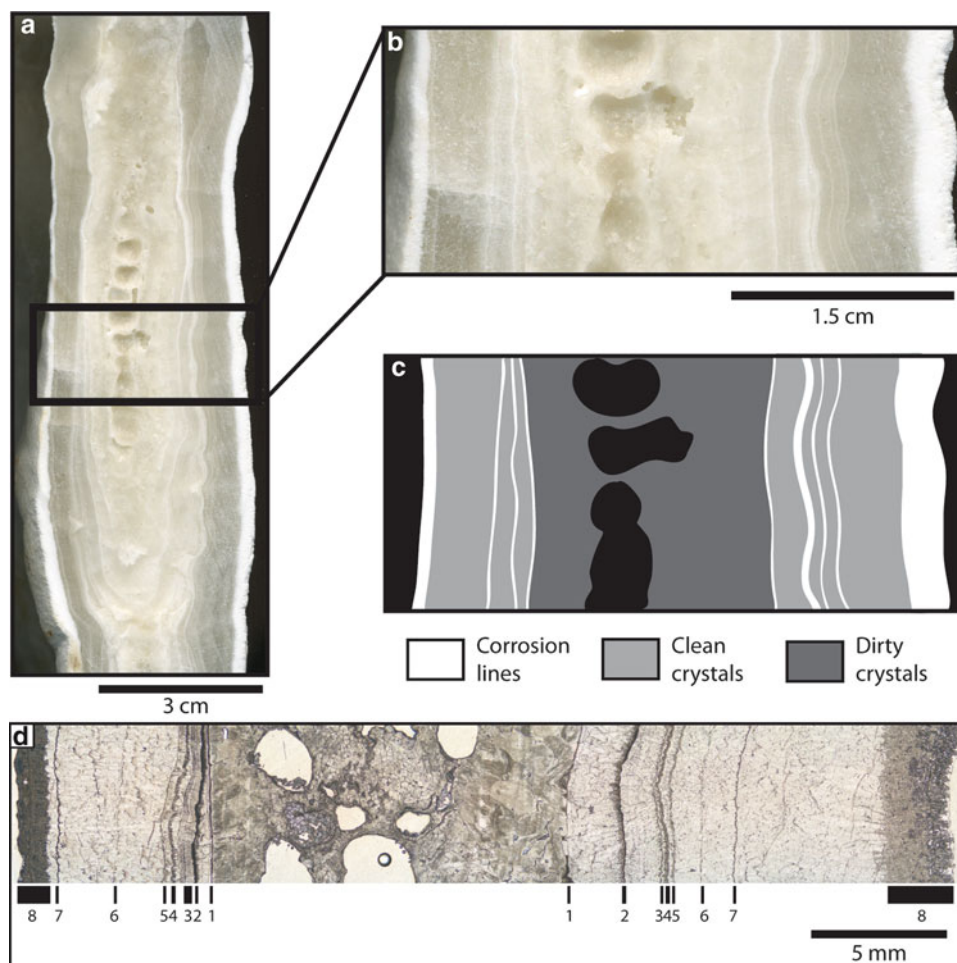
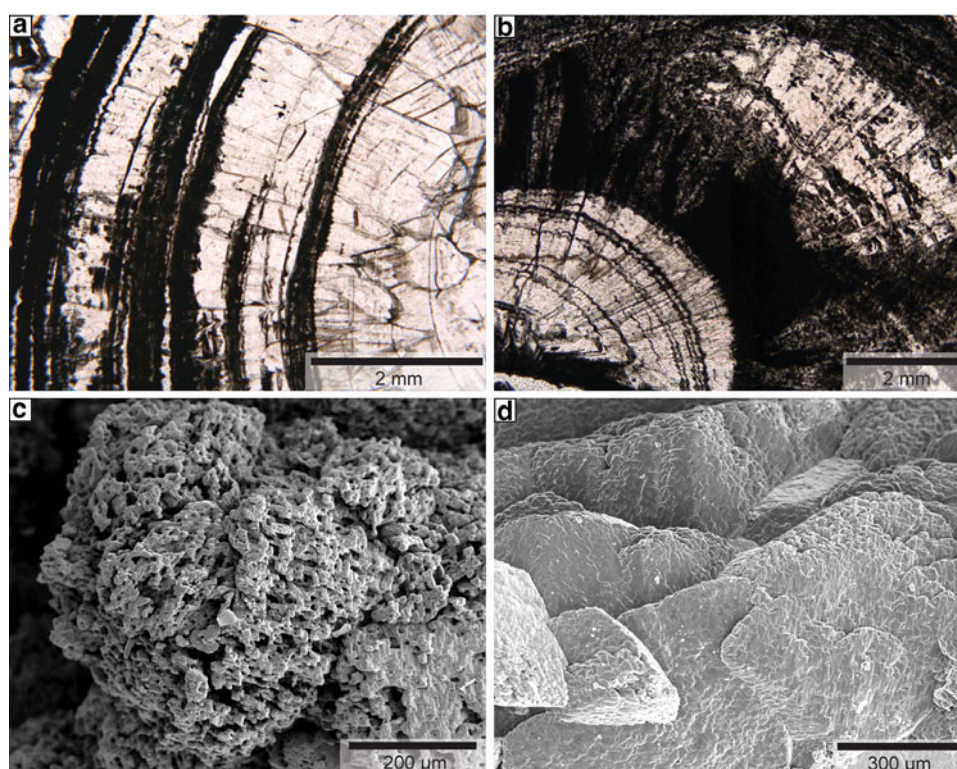


Fig. 9 **a** Microphotograph showing concentric corrosion lines between the crystal boundaries of the same growth band. Plane polarised light. **b** Microscope photograph of aggressive corrosion bands affecting wider areas. **c** SEM image of a calcite crystal showing corrosion features over the surface. **d** SEM image of calcite crystals showing flaky surfaces

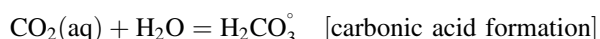
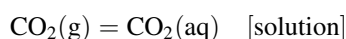
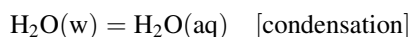


the poor consistence they have because of the high porosity. In any case, the corroded lines indicate important stops on the growth of the speleothems.

Discussion

The process of corrosion in caves has been described widely in touristic and non touristic caves (Sarbu and Lascu 1997; Dublyansky and Dublyansky 1998; Tarhule-Lips and Ford 1998; Sánchez-Moral et al. 1999; Zupan-Hajna, 2002; Auler and Smart 2004; de Freitas and Schmokal 2006; Martín-García et al. 2009). It is a chemical process involving the dissolution of the karstic materials by a fluid. This fluid can be karstic water, but it can also be water vapour. The corrosion occurs if the fluid is undersaturated in the minerals forming the speleothems and the host rock or if it is acidic (with high concentrations of CO₂ or H₂S).

There are different mechanisms of corrosion; the most common is the corrosion related to the condensation of moisture over the speleothems and the host rock. Condensation is part of a dynamic process of moisture flux that involves evaporation (de Freitas and Schmokal 2003). Condensation of warm humid air on cold rock walls in caves creates a water film in equilibrium with the partial pressure pCO₂ of the cave atmosphere. This film is acidic and aggressive to limestone. The process of dissolution caused by this mechanism has been named condensation corrosion. Condensation is possible only if the temperature of the cave walls is below the dew point of the air (Gabrovsek et al. 2010). Sánchez-Moral et al. (1999) explained the reactions that occur at the microscale to obtain acid and corrosive waters:



The presence of visitors in the cave can raise the amount of CO₂ in the cave atmosphere due to the breathing (Cuevas-González et al. 2010). Provided that (1) the entrance of visitors is very limited, (2) the visits are restricted to some rooms of the cave and (3) there are lines of corrosion within the speleothems which record ancient corrosion lines, it can be said that in this cave the antropic effect over the speleothems is not noticeable. Fernández-Cortés et al. (2010) monitoring the cave during 2004 reached the same conclusion.

Another source of undersaturated waters could be the karstic waters. If the chemistry of the waters changes along time, these waters can dissolve the surfaces of the rocks and speleothems. Some of the reasons why the chemistry of the waters can change are climate variability of the area

(McDonald et al. 2007), changes in the use of the soils above the cave (Broers and van der Grift 2004; Petelet-Giraud et al. 2009), precipitation events (Shevenell and McCarthy 2002) or just the hydrochemical evolution of the area.

If the corrosion is due to undersaturated infiltration waters, the flux should be very slow. This would allow that the material that has been separated from the original rock during the weathering (or corrosion) is not washed away and stays in situ, as seen in the outer corroded bands of speleothems, and the red clays which coat the bedrock.

The corrosion process produces different features on the bed rock and over the speleothems. As corrosion over speleothems affects chemically pure calcite and aragonite, there is not insoluble residue and the colour remains unaltered over time. The mixed siliciclastic-carbonate nature of the host rock in Castañar cave, determines the composition of the corrosion residue that includes clays, quartz and iron oxides.

Similar features to the Castañar cave red clay coatings have been described in caves from Guadalupe Mountains (Polyak and Güven 2000) where the formation of a brown residue rich on illite, dickite and goethite has been attributed to the condensation corrosion processes over dolostone bedrock. In Ochťiná cave (Bosák et al. 2002) Slovakia, clay and iron rich ochres formed by corrosion or weathering of ankerites and siderites.

Conclusions

Weathering is a natural process that occurs in touristic and non touristic caves. In speleothems this process is known as corrosion and it causes the loss of brightness and general disfigurement of the formations. It occurs only on the surface of the speleothems and it is recorded during their formation providing information about the growing mechanisms. The alteration of the host rock is different depending on the composition of the rocks. On the carbonate host rocks of Castañar cave weathering occurs mostly as dissolution processes which leads to formation of an insoluble residue very rich in iron oxides. Siliciclastic rocks weather by dissolution of carbonate cements, hydrolysis of silicate minerals and mechanical disaggregation results in a residue formed mainly by quartz and a few iron oxides. Combination of processes in both lithologies results in the formation of red clays stained by Fe oxides and hydroxides. The varied lithologies of the host rock, and the distribution and composition of cave waters through time are the responsible for the remarkable features of the red clays.

The study of caves cannot be carried on without taking into account weathering processes because they are an

important part of speleogenesis. Weathering process within Castañar cave changed the texture of the speleothems and also the composition and appearance of the host rock. The result is the strong chromatic and brightness contrast of the cavity which offers an extra interesting feature for both visitors and researchers.

Acknowledgments This work is a contribution to IGCP 513: Global Study of Karstic Aquifers and Water Resources from UNESCO and has been supported by: Junta de Extremadura through FEOGA314 ORIENTACION-FEDER funds, Projects CGL-2008-05584-C02-02 from the MCINN and UCM-910404 from UCMCAM. I. Gil-Peña and A. Blázquez are thanked for helpful discussion during field work. R. M-G. was supported by a JAEPredoc-CSIC grant and A. M.-P. by an I3P-CSIC grant.

References

- Alexanderson ET (1972) Micritization of carbonate particles: processes of precipitation and dissolution in modern shallow-marine sediments. Universitet Uppsala, Geologiska Institut Bulletin 7:201–236
- Alonso-Zarza AM, Martín-Pérez A (2008) Dolomite in caves: recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments. Castañar Cave, Spain. *Sediment Geol* 205:160–164
- Alonso-Zarza AM, Gil-Peña I, Martínez-Flores E, Muñoz-Barco P (2005) La Cueva de Castañar. In: Muñoz-Barco P, Martínez-Flores E (eds) *Patrimonio geológico en Extremadura: geodiversidad y lugares de interés geológico*. Dirección General de Medio Ambiente, Consejería de Agricultura y Medio Ambiente. Junta de Extremadura, Mérida, pp 98–111
- Alonso-Zarza AM, Martín-Pérez A, Martín-García R, Gil-Peña I, Meléndez A, Martínez-Flores E, Hellstrom J, Muñoz-Barco P (2010) Structural and host rock controls on the distribution, morphology and mineralogy of speleothems in the Castañar Cave (Spain). *Geol Mag* doi:10.1017/S0016756810000506
- Álvarez Nava H, García Casquero JL, Gil A, Hernández Urroz J, Lorenzo S, López Díaz F, Mira M, Monteserín V, Nozal F, Pardo MV, Picart J, Robles R, Santamaría J, Solé J (1988) Unidades litoestratigráficas de los materiales precámbrico-cámbricos de la mitad suroccidental de la Zona Centro-Ibérica. In: II Congreso Geológico de España, vol 1. pp 19–22
- Auler AS, Smart PL (2004) Rates of condensation corrosion in speleothems of semi-arid northeastern Brazil. *Speleogenes Evol Karst Aquifers* 2:1–2
- Bosák P, Bella P, Cilek V, Ford DC, Hercman H, Kadlec J, Osborne A, Pruner P (2002) Ochtiná aragonite cave (Slovakia): morphology, mineralogy and genesis. *Geologica Carpathica* 53:399–410
- Broers HP, van der Grift B (2004) Regional monitoring of temporal changes in groundwater quality. *J Hydrol* 296:192–220
- Calvet F (1982) Constructive micrite envelope developed in vadose continental environment in Pleistocene eolianites of Mallorca (Spain). *Acta Geol His* 17:169–178
- Cuevas-González J, Fernández-Cortés A, Muñoz-Cervera MC, Andreu JM, Cañaveras JC (2010) Influence of daily visiting regime in tourist cave at different seasons. In: Andreu B, Carrasco F, Durán JJ, LaMoreaux JW (eds) *Advances in research in karst media*. Springer, Berlin, pp 475–481
- de Freitas CR, Schmokal A (2003) Condensation as a microclimate process: measurement, numerical simulation and prediction in the Glowworm Cave, New Zealand. *Int J Climatol* 23:557–575
- de Freitas CR, Schmokal A (2006) Studies of condensation/evaporation processes in the Glowworm Cave, New Zealand. *Int J Speleo* 35:75–81
- Díez-Balda MA, Vegas R, González-Lodeiro F (1990) Central-Iberian Zone. Autochthonous sequences: structure. In: Dallmeyer RD, Martínez-García E (eds) *Pre-Mesozoic geology of Iberia*. Springer, Berlin, pp 172–188
- Dreybrodt W, Gabrovsek F, Perne M (2005) Condensation corrosion: a theoretical approach. *Acta Carsologica* 34:317–348
- Dublyansky VN, Dublyansky YV (1998) The problem of condensation in karst studies. *J Cave Karst Stu* 60:3–17
- Fernández-Cortés A, Sánchez-Moral S, Cuezva S, Cañaveras JC, Abella R (2009) Annual and transient signatures of gas exchange and transport in the Castañar de Ibor cave (Spain). *Int J Speleo* 38:153–162
- Fernández-Cortés A, Sánchez-Moral S, Cañavera JC, Cuevas-González J, Cuezva S, Andreu JM (2010) Variations in seepage water geochemistry induced by natural and anthropogenic microclimatic changes: Implications for speleothem growth conditions. *Geodinamica Acta* 23:1–13
- Ford DC, Williams PW (2007) *Karst geomorphology and hydrology*. Wiley, Chichester
- Gabrovsek F, Dreybrodt W, Perne M (2010) Physics of condensation corrosion in caves. In: Andreu B, Carrasco F, Durán JJ, LaMoreaux JW (eds) *Advances in research in karst media*. Springer, Berlin, pp 491–496
- Herrero-Fernández MJ, Martín-Pérez A, Gil-Peña I, Alonso-Zarza AM, Meléndez A, Martín-García R (2010) Caracterización petrológica de las magnesitas y las dolomías encajantes de edad Proterozoico superior - Cámbrico inferior, Grupo Ibor, Castañar de Ibor, Cáceres. *Geogaceta* 49:143–146
- Jones B, Kahle CF (1995) Origin of endogenetic micrite in karst terrains: a case study from the Cayman Islands. *J Sediment Res* A65:283–293
- Martín-García R, Alonso-Zarza AM, Martín-Pérez A (2009) Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: Evidence from Castañar Cave, Spain. *Sediment Geol* 221:141–149
- Martín-Pérez A, Martín-García R, Alonso-Zarza AM, Herrero MJ (2010) Features and origin of red clays in Castañar Cave: a touch of colour. In: Andreu B, Carrasco F, Durán JJ, LaMoreaux JW (eds) *Advances in research in karst media*, vol 515–520. Springer, Berlin
- McDonald J, Drysdale R, Hill D, Chisari R, Wong H (2007) The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan Caves, SE Australia. *Chem Geol* 244:605–623
- Milliman JD, Hook JA, Golubic S (1985) Meaning and usage of micrite cement and matrix—reply to discussion. *J Sediment Petrol* 55:777–784
- Nozal F, Pérez A (1985) Mapa geológico de España 1:50.000 Hoja 681 (Castañar de Ibor). IGME, Madrid
- Onac BP (2005) Minerals. In: Culver DC, White WB (eds) *Encyclopedia of caves*. Elsevier Academic Press, London, pp 371–378
- Palmer AN (2007) *Cave Geology*. Cave Books, Ohio
- Palmer AN, Palmer MV (2003) Geochemistry of capillary seepage in Mammoth Cave. *Acta Carsologica* 30:14–32
- Perry CT (1999) Biofilm-related calcification, sediment trapping and constructive micrite envelopes: a criterion for the recognition of ancient grass-bed environments?. *Sedimentology* 46:33–45
- Petelet-Giraud E, Klaver G, Negrel P (2009) Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. *J Hydrol* 369:336–349

- Polyak VJ, Güven N (2000) Clays in caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico. *J Cave Karst Stu* 62:120–126
- Reid RP, Macintyre IG (1998) Carbonate recrystallization in shallow marine environments: a widespread diagenetic process forming micritized grains. *J Sediment Res* 68:928–946
- Sánchez-Moral S, Soler V, Cañaveras JC, Sanz-Rubio E, Grieken RV, Gysels K (1999) Inorganic deterioration affecting the Altamira Cave, N Spain: quantitative approach to wall-corrosion (solution etching) processes induced by visitors. *Sci Total Environ* 243(244):67–84
- Sánchez-Moral S, Cuezva S, Lario J, Taborda-Duarte M (2006) Hydrochemistry of karstic waters in a low-energy cave (Castañar de Ibor, Spain). In: Durán JJ, Andreo B, Carrasco F (eds) *Karst, cambio climático y aguas subterráneas*, vol 18. Hidrogeología y aguas subterráneas. IGME, Madrid, pp 339–347
- Sarbu SM, Lascu C (1997) Condensation corrosion in Movile Cave, Romania. *J Cave Karst Stu* 59:99–102
- Shevenell L, McCarthy JF (2002) Effects of precipitation events on colloids in a karst aquifer. *J Hydrol* 255:50–68
- Tarhule-Lips RFA, Ford DC (1998) Condensation corrosion in caves of Cayman Brac and Isla de Mona. *J Cave Karst Stu* 60:84–95
- Velde B (1992) *Introduction to clay minerals*. Chapman & Hall, London
- Vidal G, Palacios T, Gámez Vintaned JA, Díez Balda MA, Grants SWF (1994) Neoproterozoic-early Cambrian geology and palaeontology of Iberia. *Geol Mag* 131:729–765
- Zupan-Hajna N (2002) Chemical weathering of limestones and dolomites in a cave environment. In: Gabrovšek F (ed) *Evolution of karst: from prekarst to cessation*. Založba ZRC, Postojna-Ljubljana, pp 347–356
- Zupan-Hajna N (2003) Incomplete dissolution: weathering of cave walls and the production, transport and deposition of carbonate fines. *Carstologica*. ZRC SAZU, Ljubljana

5.2.2.3. Conclusiones parciales

La meteorización es un proceso natural que ocurre en las cuevas sean o no turísticas. Esta meteorización o micritización está causada por la presencia de aguas subsaturadas sobre los minerales que forman la roca. Estas aguas pueden proceder de la condensación de la humedad atmosférica de la cueva debida a diferencias de temperatura entre la roca y el aire, o a aguas subterráneas que estén más diluidas que las aguas de formación de los espeleotemas.

En espeleotemas este proceso se conoce generalmente como corrosión y causa la pérdida de brillo y la desfiguración general de las formaciones. El resultado de esta corrosión es la formación de un material pulverulento a partir de los cristales que forman los espeleotemas, y, dado el pequeño tamaño de las partículas que lo forman, se puede considerar micrita de origen inorgánico. La corrosión o micritización en la Cueva de Castañar se produce sólo en la superficie de los espeleotemas y queda registrada durante las sucesivas etapas de crecimiento, por lo que proporciona información acerca de los mecanismos de crecimiento.

La alteración de la roca caja es diferente dependiendo del tipo de roca. En los carbonatos de la roca caja de la Cueva de Castañar, la meteorización se produce sobre todo por procesos de disolución que conducen a la formación de un residuo insoluble muy rico en óxidos de hierro. En rocas siliciclásticas la alteración se da por la disolución de los cementos de carbonato, la hidrólisis de los silicatos y la desagregación mecánica, dando como resultado un residuo formado principalmente por cuarzo y óxidos e hidróxidos de hierro. La combinación de estos procesos en ambas litologías ha dado lugar a la formación de arcillas rojas teñidas por óxidos e hidróxidos de Fe. La litología variada de la roca caja, y la distribución y composición de las aguas de la cueva a través del tiempo son los responsables de las características de las arcillas rojas.

El estudio de las cuevas no puede llevarse a cabo sin tener en cuenta los procesos de meteorización o diagénesis meteórica, debido a que son una parte importante de la espeleogénesis. Estos procesos en la Cueva de Castañar han cambiado la textura de los espeleotemas, su composición y el aspecto de la roca caja. Además ha dado lugar a la formación de arcillas rojas y óxidos e hidróxidos de hierro, que contribuyen a la riqueza cromática de la cueva.

5.2.3. TRANSFORMACIÓN ARAGONITO-CALCITA

La transformación aragonito-calcita no es un proceso fácil de distinguir a simple vista. En los espeleotemas ramosos la pérdida de brillo y el engrosamiento de las fibras de aragonito es el único dato que podemos observar para reconocer este proceso, pero este efecto lo causa también la dolomitización (Martín-Pérez *et al.*, 2012). La única forma segura para saber si se ha producido la inversión aragonito-calcita es mediante técnicas microscópicas combinadas con análisis de elementos traza y de Difracción de Rayos X.

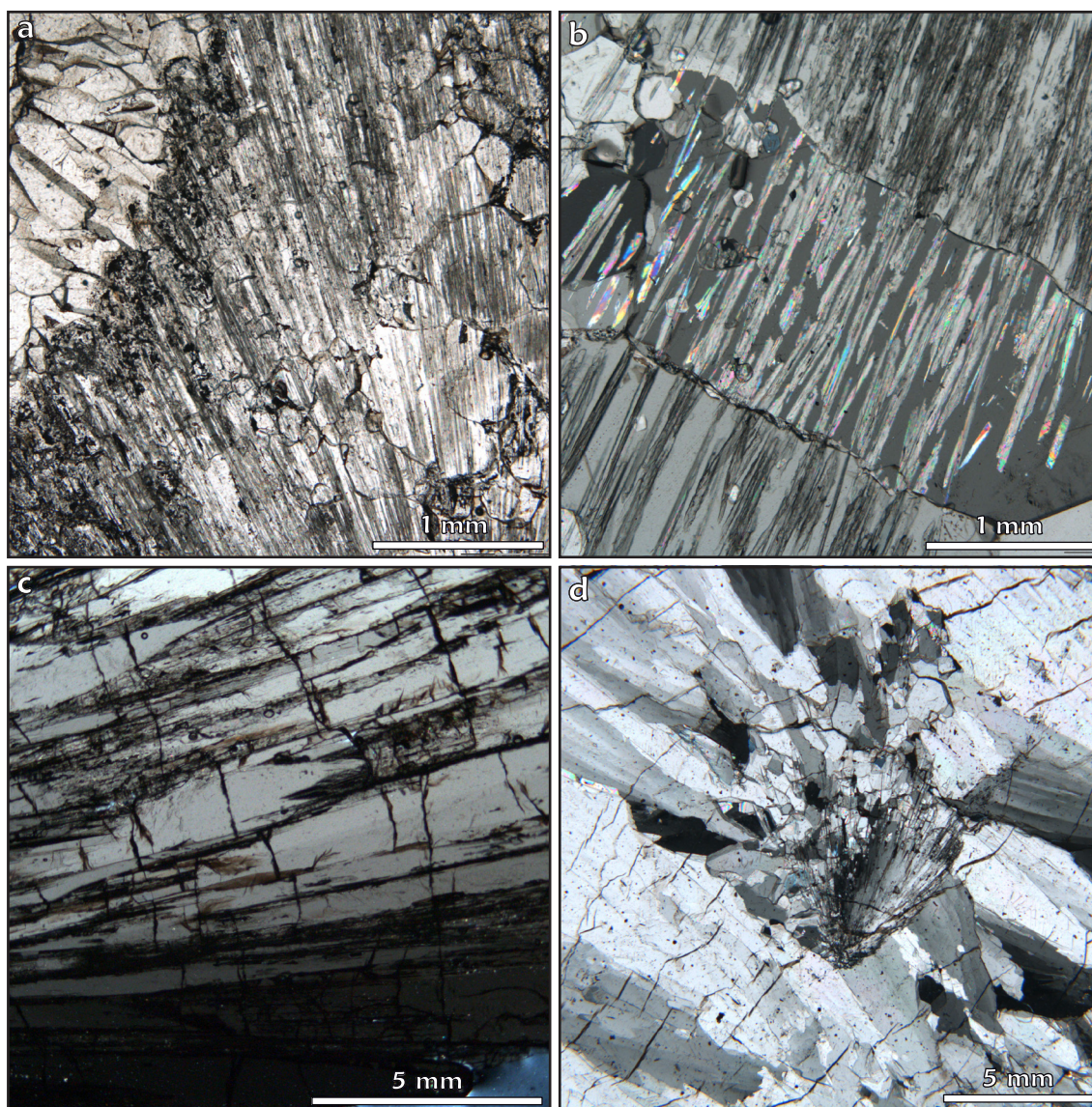


Figura 5.1. a) Microfotografía de un mosaico de cristales de calcita con numerosos relictos de aragonito (líneas oscuras) que se continúan de un cristal a otro. En la parte superior izquierda se encuentra un mosaico de calcita limpia pudiéndose observar la diferencia de aspecto. Nícoles paralelos. b) Cristales de calcita con relictos de aragonito. El gran tamaño de los relictos permite diferenciar cada uno de ellos. Nícoles cruzados. c) Calcita con extinción ondulante y morfología en abanico heredada del aragonito al que ha neomorfizado. Nícoles cruzados. d) Abanico de aragonito con pequeños cristales de calcita creciendo sobre él.

Mediante microscopio óptico se observa que el proceso de transformación da lugar a dos texturas (o calcitas secundarias) diferentes. La primera de ellas es un mosaico de grandes cristales subhedrales (1-5 mm de diámetro) con contactos netos entre los cristales. En el interior de estos cristales de calcita se encuentran frecuentemente relictos de aragonito, variando la cantidad de éstos de unas muestras a otras. Los relictos de aragonito se observan como líneas dentro de los cristales de calcita, llegando en ocasiones a continuarse de un cristal a otro. Estos mosaicos de calcita no siguen ninguna ordenación preferente (Fig 5.1.a y b). Otra textura común de la calcita neomórfica es la heredada del aragonito al que reemplazan, en este caso los cristales de calcita adoptan la orientación de las fibras de aragonito, dando lugar a grandes cristales alargados con extinción ondulante y con bastantes impurezas (Fig. 5.1.c y d).

Mediante SEM se ha observado que la transformación se produce en diferentes estadios. En un primer estadio los cristales de calcita pequeños ($\approx 10 \mu\text{m}$ de ancho) nuclean sobre las fibras de aragonito (Fig. 5.2.a) y corroen su superficie. En un estadio más avanzado los cristales de calcita son más grandes que las fibras de aragonito ($> 400 \mu\text{m}$

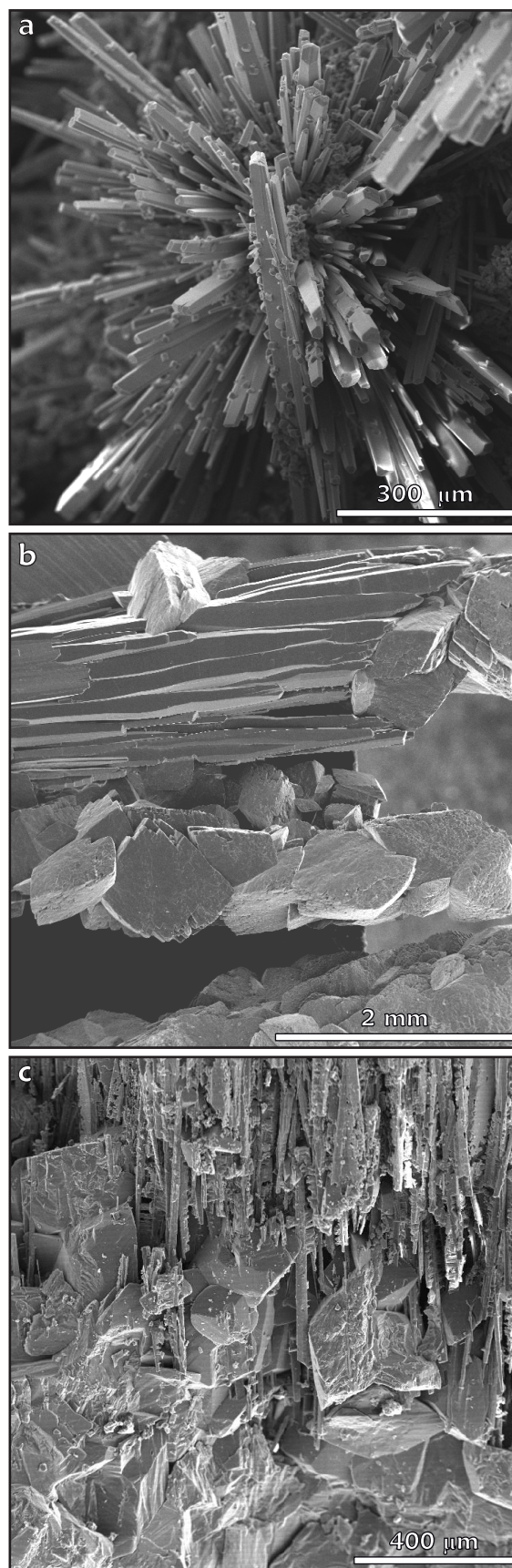


Figura 5.2. Microfotografías de SEM. a) Abanico de aragonito con pequeños cristales de calcita nucleando sobre su superficie aprovechando la porosidad existente entre las fibras. b) Grandes cristales de calcita sobre un haz de fibras de aragonito. En la parte inferior se ve como los cristales de calcita siguen la orientación de las fibras a las que van transformando. c) Frente de calcitización (zona inferior) avanzando sobre los cristales de aragonito (zona superior).

de ancho) y en su crecimiento van incluyendo varias fibras de aragonito (Fig. 5.2.b y c). En algunas ocasiones es posible distinguir cómo la calcita va avanzando sobre el aragonito en lo que se podría denominar un frente de calcitización (Fig. 5.2.c). Durante este crecimiento los cristales de aragonito van siendo transformados en calcita.

En el último estadio el cristal de calcita engloba numerosas fibras de aragonito, y en muchos casos han perdido su hábito. Estos cristales de calcita neomórfica sólo se pueden diferenciar de los cristales primarios si parte de las fibras de aragonito han quedado sin incluir y asoman a través de los cristales de calcita.

5.2.4. GEOQUÍMICA ELEMENTAL

Para caracterizar los cambios geoquímicos que ocurren durante el proceso de transformación de aragonito a calcita se ha empleado la microsonda de electrones. Se han tratado de hacer análisis de los aragonitos originales, las calcitas secundarias y los relictos que se encuentran como inclusiones sólidas en su interior.

Mediante microsonda de electrones se analizaron los contenidos en Ca, Mg, Sr, Fe y Mn en cristales de aragonito y calcita que no hubieran sufrido ningún proceso diagenético. Los valores medios quedan recogidos en la Tabla II y son indicativos de la composición de estos dos minerales.

Se observa que el aragonito tiene cantidades de Mg próximas a cero, mientras que las calcitas son más ricas en Mg, aunque nunca llegan a ser calcitas de alto contenido en magnesio (HMC). En el caso del Sr, dada la facilidad que este elemento tiene para entrar en la red cristalina del aragonito las cantidades mayores en este elemento están en el aragonito. Estas diferencias en el contenido en Mg, aunque pequeñas, han sido clave para distinguir entre aragonito y calcita cuando aparecen juntos, ya que mediante técnicas petrográficas convencionales no es posible saber si estamos en presencia de relictos de aragonito, es decir, de inclusiones sólidas, o son relictos texturales calcitizados. En cuanto a los otros dos elementos, Fe y Mn, dado que entran preferentemente en la estructura de la calcita, aparecen en mayor cantidad en esta, pero en cualquier caso las cantidades no son significativas en ninguno de los dos minerales.

Las imágenes de microsonda muestran diferencias en la escala de grises dependiendo de la composición de los minerales (Fig. 5.3.a). El aragonito no

contiene magnesio, los colores que presenta en microsonda son los más claros. La calcita presenta un bandeo en el que alternan bandas claras y oscuras, dependiendo del contenido en Mg. En la figura 5.3.a se puede ver el aspecto de uno de estos cristales de calcita bandeada y los relictos de aragonito.

En las figuras 5.3.c y d se ha hecho un tratamiento de color de la imagen para ver la distribución diferencial de magnesio y calcio en la calcita y el aragonito. La figura 5.3.c muestra el contenido en calcio y la 5.3.d en magnesio, ambos de la misma área. El contenido en Ca muestra una distribución homogénea en la

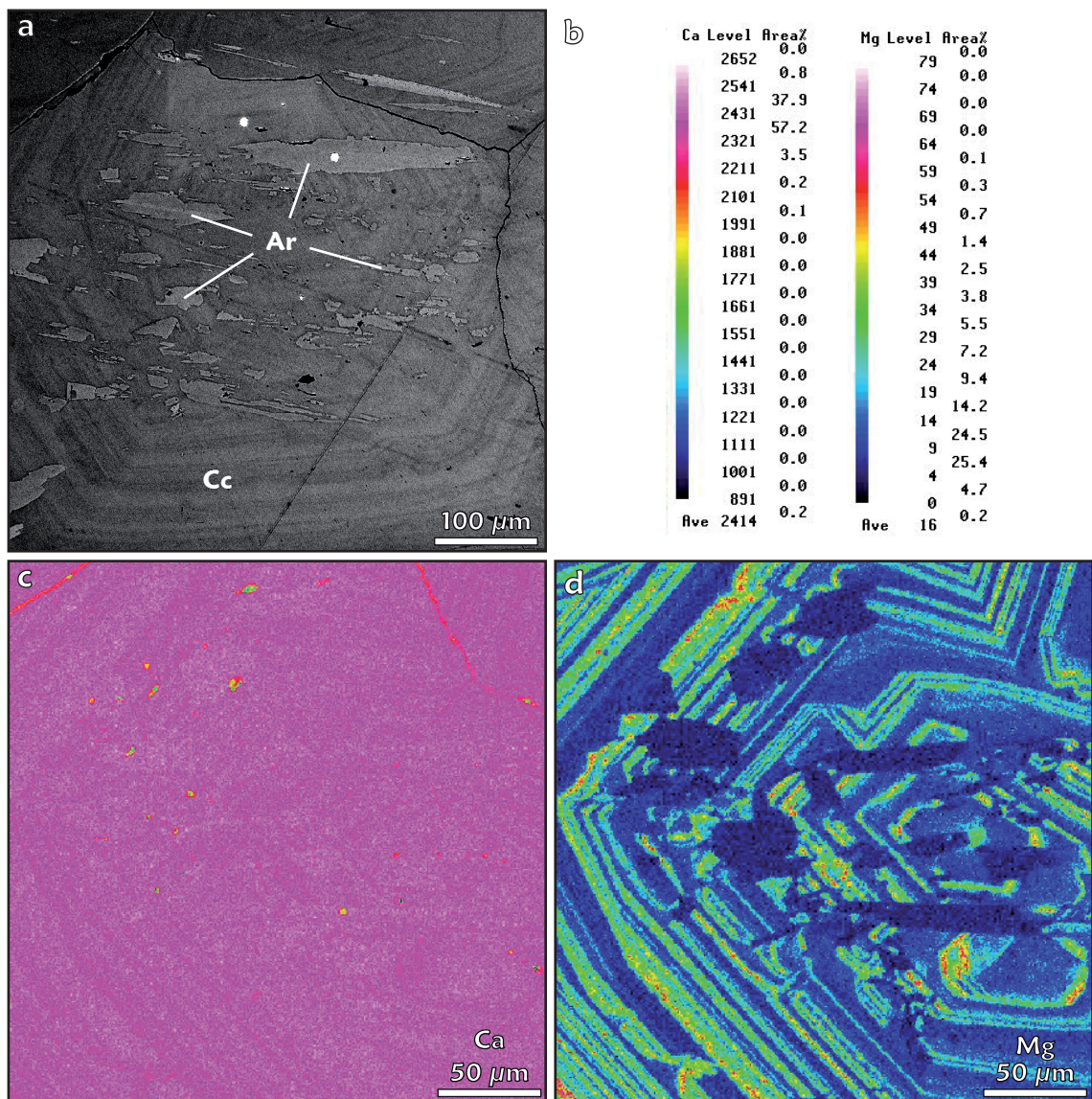


Figura 5.3. a) Fotografía de microsonda de electrones. Las diferencias en la escala de grises son debidas a diferentes cantidades de Mg. Se pueden diferenciar tanto la calcita y el aragonito como las bandas de crecimiento de la calcita. Aragonito (Ar) y calcita (Cc). b) Escala del contenido en Ca (izq.) y Mg (dcha.) c) Mapa de microsonda del contenido en Ca. d) Mapa de microsonda del contenido en Mg.

imagen estudiada, en algunas zonas la cantidad de calcio disminuye, coincidiendo con las zonas en las que el contenido en magnesio aumenta. La distribución del Mg es más heterogénea, en la calcita esta distribución se organiza en bandas de crecimiento, alternándose bandas de mayor contenido en Mg con otras de menor contenido, aunque en cualquier caso, siempre es un contenido muy bajo (LMC). En el aragonito los valores de Mg son cercanos a 0.

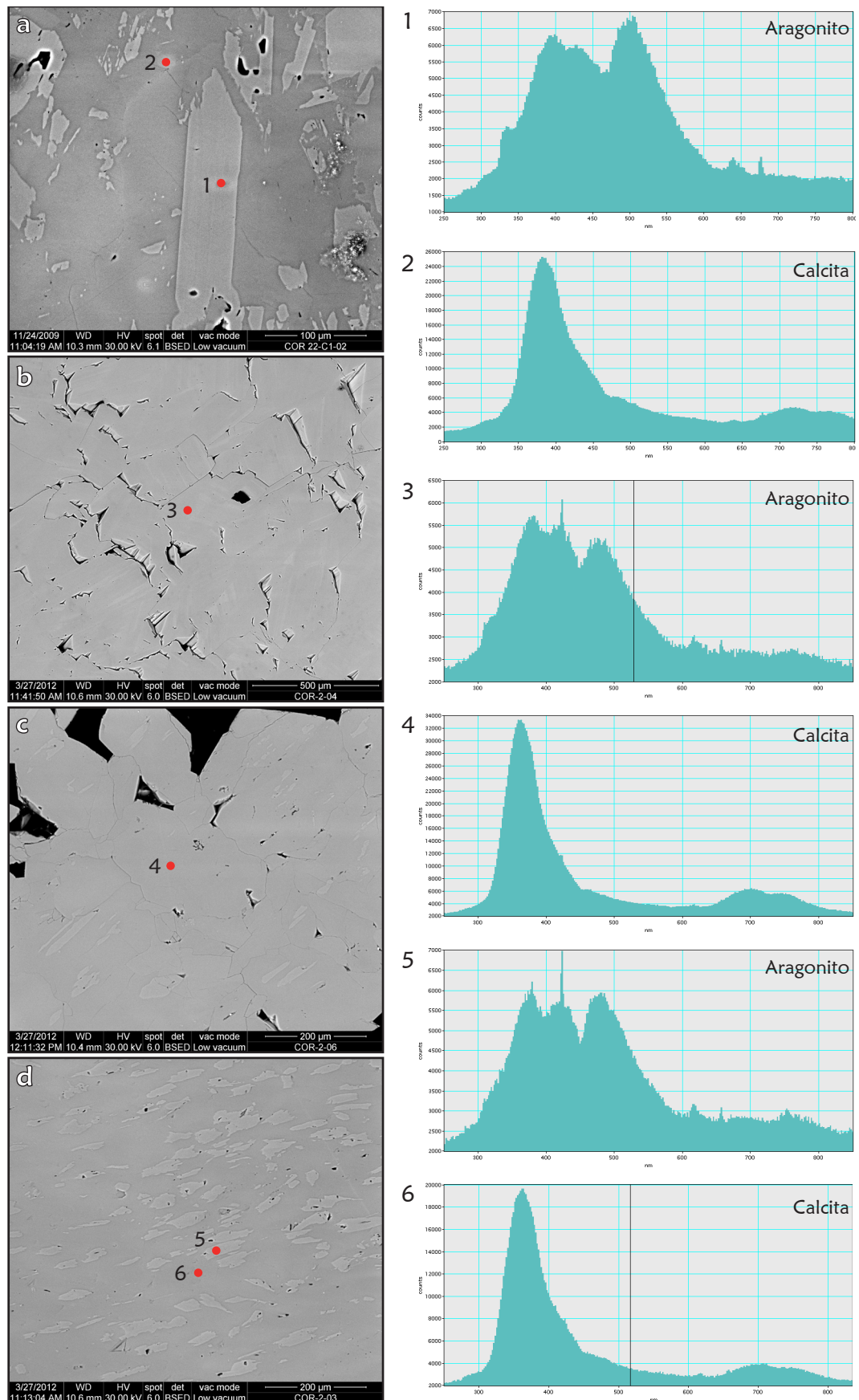
Mediante Microscopía Electrónica de Barrido con un detector de catodoluminiscencia acoplado se obtuvieron los espectros de catodoluminiscencia de distintos cristales de calcita y los relictos de aragonito que contienen.

Se analizaron 5 texturas diferentes: cristales grandes ($> 1\text{ mm}$) de calcita con relictos, cristales pequeños de calcita ($< 300\text{ }\mu\text{m}$) correspondientes a cementos en la porosidad del espeleotema y que no contienen relictos, pequeños relictos ($< 100\text{ }\mu\text{m}$), grandes cristales aciculares de aragonito y cristales de aragonito con rasgos de disolución (Fig. 5.4).

Se observó que la luminiscencia de las calcitas es mayor en la zona en la que los cristales son pequeños y sin relictos. En este caso el pico del espectro llega a 34000 cuentas (Fig. 5.5. espectro 4), mientras que en las que contienen relictos y son más grandes las cuentas no pasan de 26000. De la misma forma, los grandes cristales de aragonito son menos luminiscentes que los relictos, aunque en este caso la diferencia en las cuentas no llega a 500.

Esta técnica permite conocer con precisión si lo que se analiza es aragonito o calcita, ya que sus espectros son muy distintos.

Figura 5.4. Imagen de SEM con electrones secundarios. Los puntos corresponden a los análisis de catodoluminiscencia cuyos gráficos se presentan en la columna derecha. a) Calcita (oscura) con



relictos de aragonito (claro). b) Corte transversal de grandes fibras de aragonito. c) Pequeños cristales de calcita. En su mayoría no presentan relictos. d) Mosaico de calcita con numerosos relictos de aragonito.

TABLA II. Composición química de los minerales de la Cueva de Castaña a partir de análisis de Microsonda de electrones. Valores en porcentaje molar de carbonato.

Mineralogía	CaCO ₃	MgCO ₃	SrCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃
Aragonito	99,82	0,00	0,17	0,00	0,01
Aragonito	99,86	0,00	0,13	0,02	0,00
Aragonito	99,83	0,00	0,15	0,02	0,00
Aragonito	99,82	0,03	0,12	0,03	0,00
Aragonito	99,74	0,00	0,20	0,03	0,03
Aragonito	99,80	0,02	0,18	0,01	0,00
Aragonito	99,83	0,01	0,10	0,01	0,04
Aragonito	99,76	0,03	0,07	0,14	0,00
Aragonito	99,81	0,04	0,14	0,00	0,00
Aragonito	99,88	0,00	0,12	0,00	0,00
Aragonito	99,94	0,03	0,02	0,01	0,00
Aragonito	99,88	0,01	0,10	0,00	0,00
Aragonito	99,75	0,00	0,17	0,00	0,08
Aragonito	99,81	0,02	0,13	0,03	0,00
Aragonito	99,77	0,02	0,18	0,00	0,03
Aragonito	99,86	0,01	0,13	0,00	0,01
Aragonito	99,81	0,02	0,14	0,03	0,00
Aragonito	99,71	0,00	0,16	0,05	0,08
Aragonito	99,75	0,00	0,13	0,01	0,12
Aragonito	99,92	0,00	0,06	0,02	0,00
Aragonito	99,34	0,53	0,09	0,04	0,00
Aragonito	99,67	0,23	0,11	0,00	0,00
Aragonito	99,86	0,02	0,11	0,00	0,02
Aragonito	99,84	0,04	0,12	0,00	0,00
Aragonito	99,87	0,03	0,09	0,01	0,00
Aragonito	99,76	0,03	0,12	0,09	0,00
Aragonito	96,17	3,65	0,03	0,09	0,07
Aragonito	97,29	2,65	0,04	0,02	0,01
Aragonito	99,53	0,07	0,14	0,19	0,06
Aragonito	99,84	0,04	0,08	0,02	0,02
Aragonito	99,87	0,00	0,12	0,00	0,00
Aragonito	98,77	1,03	0,13	0,06	0,02
Aragonito	95,62	4,15	0,05	0,16	0,02
Aragonito	94,06	5,10	0,00	0,81	0,03
Aragonito	96,42	3,36	0,08	0,08	0,05
Aragonito	95,13	3,74	0,01	1,12	0,00
Aragonito	99,81	0,00	0,15	0,04	0,00
Aragonito	99,78	0,09	0,11	0,02	0,00

Mineralogía	CaCO₃	MgCO₃	SrCO₃	FeCO₃	MnCO₃
Aragonito	99,84	0,00	0,09	0,07	0,00
Aragonito	99,92	0,00	0,08	0,00	0,00
Aragonito	99,71	0,03	0,10	0,11	0,05
Aragonito	99,93	0,00	0,07	0,00	0,00
Aragonito	99,87	0,00	0,10	0,00	0,03
Aragonito	99,73	0,00	0,12	0,04	0,12
Aragonito	99,89	0,00	0,10	0,02	0,00
Calcita	99,49	0,40	0,11	0,00	0,00
Calcita	99,66	0,21	0,13	0,00	0,00
Calcita	98,91	0,96	0,11	0,00	0,02
Calcita	99,55	0,35	0,10	0,00	0,00
Calcita	97,73	2,22	0,05	0,00	0,00
Calcita	99,45	0,44	0,07	0,00	0,04
Calcita	97,91	2,06	0,03	0,00	0,00
Calcita	98,66	1,28	0,06	0,00	0,00
Calcita	99,37	0,38	0,14	0,05	0,06
Calcita	98,08	1,82	0,07	0,00	0,04
Calcita	99,16	0,82	0,02	0,00	0,00
Calcita	99,76	0,21	0,03	0,00	0,00
Calcita	99,37	0,59	0,01	0,03	0,00
Calcita	99,31	0,61	0,02	0,01	0,05
Calcita	99,31	0,57	0,03	0,00	0,09
Calcita	99,29	0,61	0,05	0,01	0,04
Calcita	99,12	0,78	0,08	0,00	0,02
Calcita	97,45	2,46	0,08	0,00	0,01
Calcita	97,22	2,74	0,03	0,00	0,00
Calcita	97,61	2,35	0,03	0,00	0,00
Calcita	97,14	2,68	0,04	0,11	0,03
Calcita	99,57	0,27	0,08	0,07	0,00
Calcita	97,06	2,86	0,03	0,00	0,06
Calcita	97,78	2,10	0,09	0,01	0,02
Calcita	97,66	2,31	0,04	0,00	0,00
Calcita	97,23	2,71	0,07	0,00	0,00
Calcita	96,29	3,15	0,02	0,54	0,00
Calcita	98,07	1,78	0,10	0,05	0,00
Calcita	97,52	2,29	0,04	0,13	0,01
Calcita	96,35	3,52	0,05	0,00	0,07
Calcita	97,70	2,18	0,07	0,05	0,00
Calcita	99,82	0,04	0,08	0,05	0,01
Calcita	97,83	2,11	0,06	0,00	0,00
Calcita	97,77	2,17	0,06	0,00	0,00

Mineralogía	CaCO ₃	MgCO ₃	SrCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃
Calcita	97,93	2,01	0,03	0,01	0,02
Calcita	97,08	2,19	0,63	0,09	0,01
Calcita	97,45	2,45	0,05	0,00	0,05
Calcita	95,13	4,75	0,04	0,03	0,05
Calcita	96,66	3,23	0,07	0,03	0,01
Calcita	97,86	2,03	0,06	0,00	0,05
Calcita	97,81	2,13	0,06	0,00	0,00
Calcita	97,44	2,47	0,07	0,02	0,00
Calcita	97,80	2,15	0,06	0,00	0,00
Calcita	97,69	2,19	0,07	0,03	0,03
Calcita	94,99	4,93	0,09	0,00	0,00
Calcita	97,63	2,20	0,02	0,06	0,09
Calcita	97,99	1,86	0,06	0,00	0,09
Calcita	98,72	1,22	0,03	0,01	0,02
Calcita	98,53	1,37	0,04	0,07	0,00
Calcita	98,41	1,54	0,03	0,01	0,02
Calcita	98,73	1,17	0,04	0,02	0,04
Calcita	99,33	0,61	0,05	0,00	0,01
Calcita	99,69	0,14	0,17	0,00	0,00
\bar{x} Aragonito	99,24	0,56	0,11	0,08	0,02
\bar{x} Calcita	98,13	1,75	0,07	0,03	0,02

5.2.5. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Los análisis de geoquímica isotópica tuvieron como principal objetivo caracterizar y diferenciar las señales primarias y las diagenéticas, y también caracterizar isotópicamente cada una de las texturas.

En primer lugar se analizaron muestras de las distintas mineralogías (aragonito y calcita) separando dentro de las calcitas las que presentaban relictos y las que no. Este muestreo se realizó después de un exhaustivo análisis de las láminas delgadas de las muestras a estudiar, con ayuda de un torno de dentista y una lupa binocular, el muestreo se hizo sobre tacos. De esta forma se obtuvieron 42 muestras.

La figura 5.5 muestra los resultados obtenidos en dicho estudio. En los resultados de los análisis isotópicos realizados sobre cristales originales sin alterar se observa que el aragonito tiene unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -8 y -9‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre -5,7 y -4,2‰ y la calcita de $\delta^{13}\text{C}$ entre -8 y -10,5‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre -7 y -4,9‰. Por lo

tanto el aragonito está enriquecido en ^{13}C y ^{18}O respecto a la calcita primaria en algo más de un 1‰.

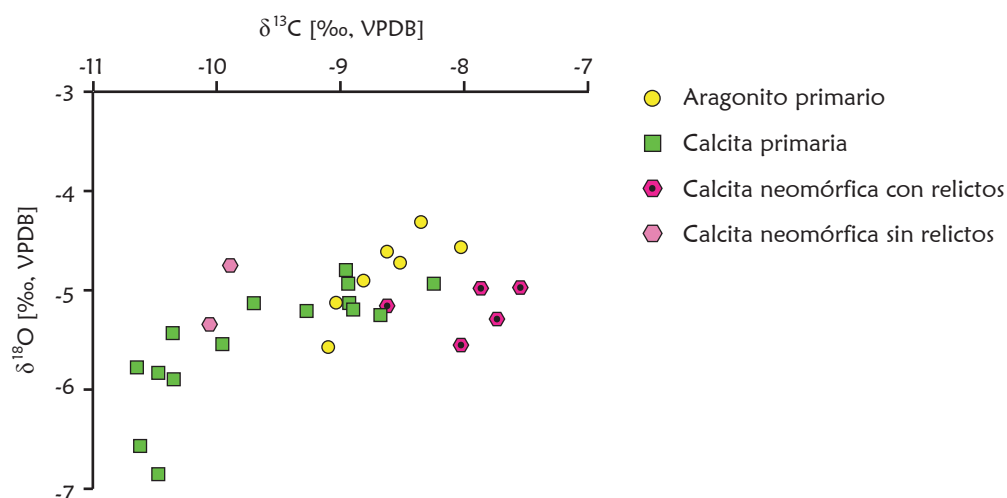


Figura 5.5. Valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de los minerales primarios y de cristales de calcita que presentan relictos tanto texturales como composicionales (con punto) de aragonito.

Los análisis de las calcitas neomórficas se han separado en dos grupos, en uno se han agrupado aquellas que presentan relictos texturales pero no mineralógicos, es decir, cuyas composiciones son $> 95\%$ en calcita y por lo tanto la inversión ha sido prácticamente total y en el otro aquellas que tienen por lo menos un 24% de aragonito y por tanto en ellos la inversión es parcial (porcentajes obtenidos a partir de la Difracción de Rayos X). En el primer grupo los valores obtenidos están alrededor de -10‰ para el $\delta^{13}\text{C}$ y -5‰ para el $\delta^{18}\text{O}$, lo que los sitúa en el mismo campo que las calcitas originales, y en el segundo los valores de $\delta^{13}\text{C}$ están entre -8.5 y -7.5‰ , y los de $\delta^{18}\text{O}$ entre -5.5 y -5‰ , más enriquecidas en el isótopo pesado del carbono y, por lo tanto, más cerca del campo del aragonito.

Una vez obtenidos estos resultados y dado que la técnica de extracción del polvo no permitió separar los relictos de aragonito de los cristales de calcita neomórfica por lo que la señal isotópica será una mezcla de los valores de ambos minerales, se intentó llevar a cabo un muestreo más fino. El objetivo era conseguir separar los relictos de aragonito de los cristales de calcita que los contienen. Sin embargo, esto no fue posible debido al pequeño tamaño de los relictos y se decidió muestrear cristales individuales de calcita con relictos de aragonito en los que previamente se había hecho una estimación del porcentaje de relictos que contenían. Para obtener estas muestras se utilizó un torno de dentista con la broca más pequeña posible (1 mm de diámetro) y se obtuvieron 83 muestras de unos $60\text{ }\mu\text{g}$ de dos espeleotemas. Para llegar al objetivo propuesto primero se dibujaron líneas, a una distancia de

3 mm en una de las láminas y 2 mm en la otra, que sirvieron de guía. Después se hizo una estimación visual, con ayuda de plantillas, del porcentaje de cada mineral en cada uno de los puntos a muestrear. Una vez obtuvimos este dato, se pasó al muestreo, para ello se dibujaron los puntos a muestrear sobre las líneas guía, tratando de que estuvieran presentes todas las texturas y que hubiera variedad en las relaciones porcentuales de los minerales. Este muestreo se realizó sobre dos de los espeleotemas en los que más nítidamente se observa este proceso de inversión.

La primera de ellas, COR-2 (Fig. 5.6), es una estalactita formada por un mosaico de grandes cristales de calcita con relictos de aragonito, este mosaico de calcita está recubierto por una capa de aragonito acicular que constituye la superficie del espeleotema. Entre ambas texturas se pueden ver parches de micrita y en algunas zonas encontramos mosaicos de pequeños cristales de calcita limpios y sin relictos que están cementando porosidad. Para esta parte del estudio se muestrearon las tres texturas relacionadas con la inversión, es decir, todas menos los parches de micrita y además se hizo un muestreo cada 3 mm a lo largo del eje central y cada 6 mm en cada uno de los bordes, en total se extrajeron 71 muestras (Fig. 5.6).

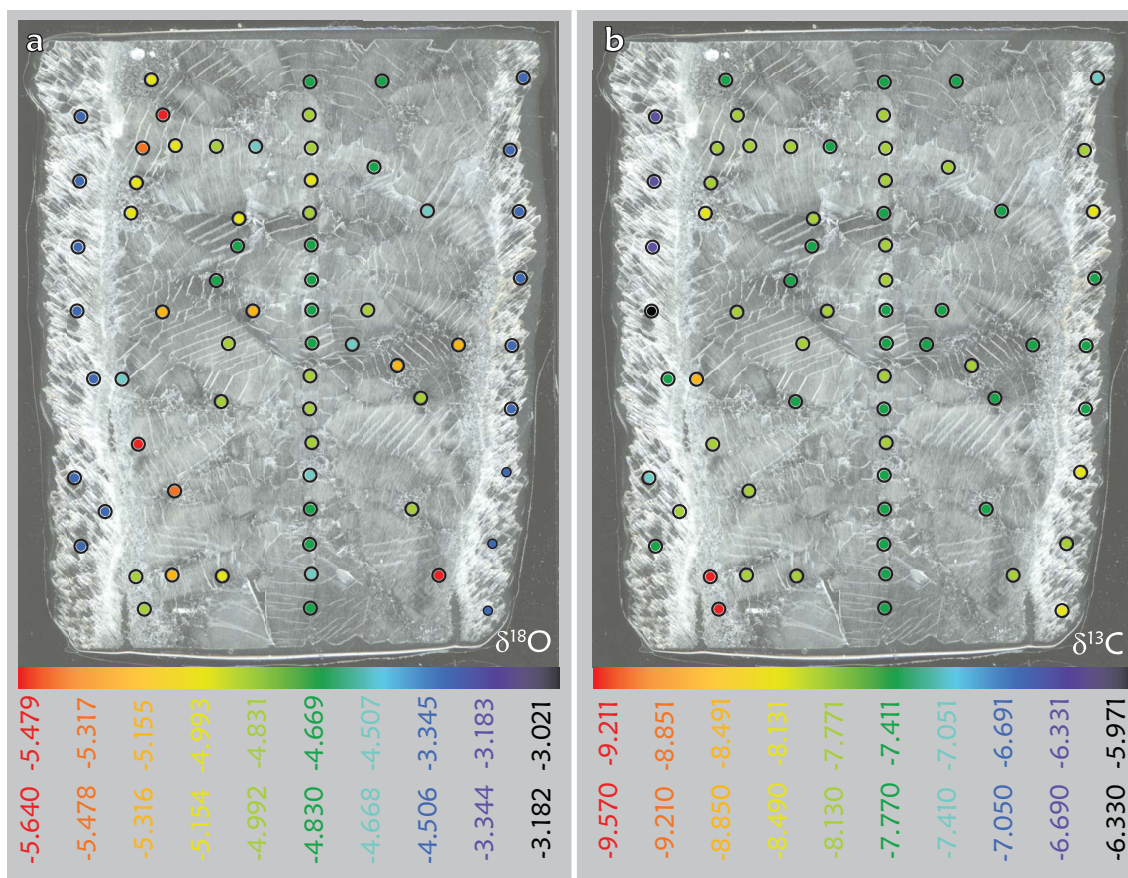


Figura 5.6. Valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ [‰, VPDB] realizados sobre una lámina gruesa (100 μm) de la muestra COR-2. Los puntos de análisis se han coloreado según el valor que presentan dentro de una escala de intervalos. a) Valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$. b) Valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$.

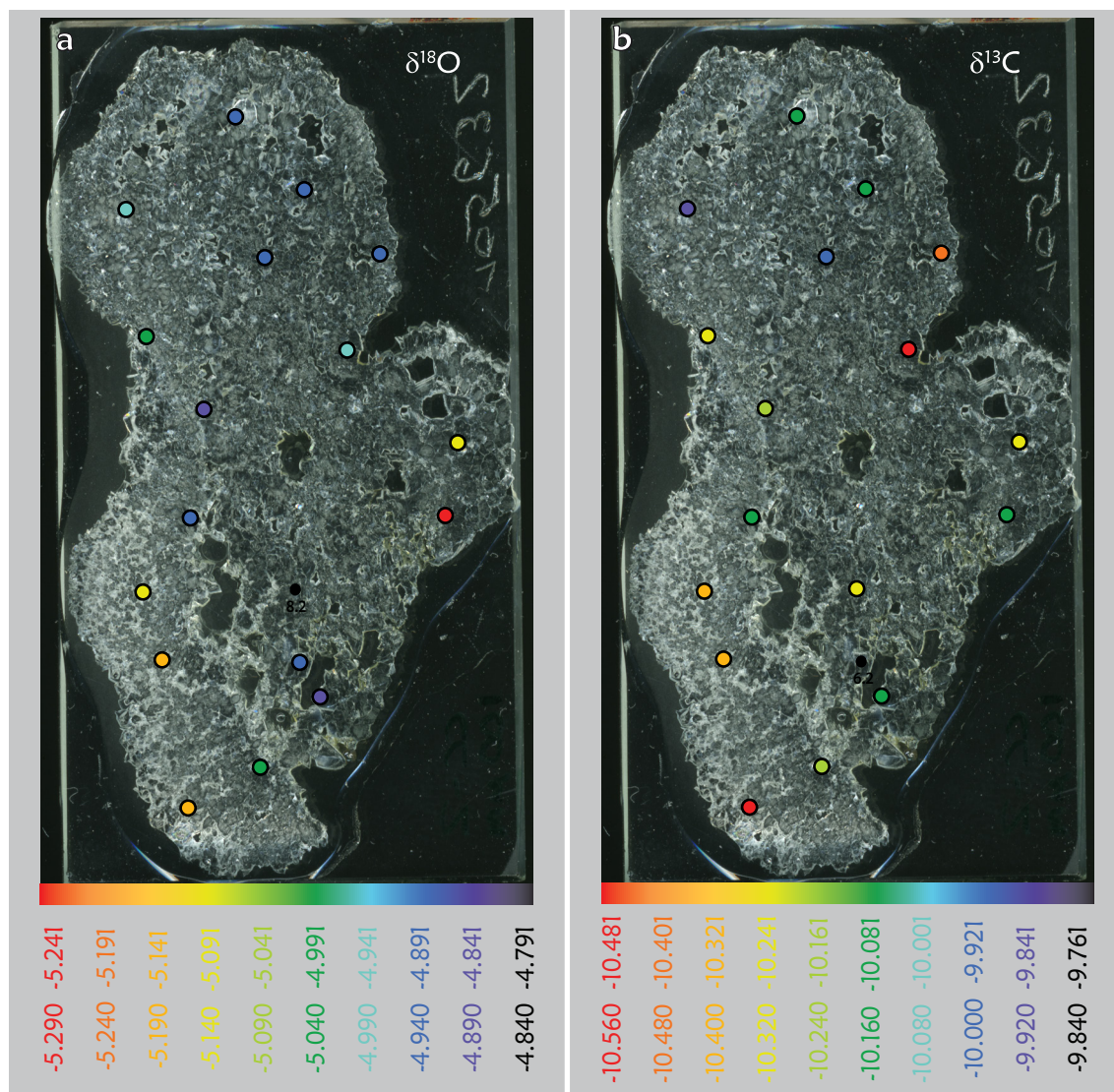


Figura 5.7. Valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ [‰, VPDB] realizados sobre una lámina gruesa (100 μm) de la muestra CC-2. Los puntos de análisis se han coloreado según el valor que presentan dentro de una escala de intervalos. a) Valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$. b) Valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$.

Los pequeños cristales de calcita, que corresponden a cementos que rellenan porosidad son los que presentan los valores más ligeros del $\delta^{13}\text{C}$, mientras que los más pesados los tiene el aragonito de los bordes, especialmente los de la parte izquierda. Las muestras tomadas en la zona de los grandes cristales de calcita con relictos de aragonito no muestran grandes variaciones, presentando los valores intermedios del $\delta^{13}\text{C}$ entre el cemento de calcita (calcita limpia) y el aragonito. En el caso del oxígeno, las calcitas tanto primarias como neomórficas presentan valores ligeros de entre -5,5 y -4,5‰, sin diferencias significativas entre ellas, y los aragonitos primarios se mantienen en un rango más pesado de entre -3 y -3,3‰.

La segunda muestra analizada con este método fue CC-2. Se trata de un frostwork de aragonito que está completamente neomorfizado. Bajo el microscopio se ve que está formada por un mosaico de cristales de calcita con numerosos relictos de aragonito. Dado que toda la muestra presenta la misma textura, el muestreo se realizó atendiendo a los distintos porcentajes de relictos. Se obtuvieron 18 muestras en las que las relaciones $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ son bastante constantes (Fig. 5.7), variando las de $\delta^{13}\text{C}$ entre -10,5 y -9,7‰ y las de $\delta^{18}\text{O}$ entre -5,2 y -4,7‰.

Después de este segundo estudio se tuvo la oportunidad gracias a una estancia breve en la Universidad de Newcastle, Australia, de acceder a un micromill conectado a un ordenador. La ventaja de este tipo de muestreo es que se puede conseguir caracterizar la geoquímica isotópica de un espeleotema a muy alta resolución y siguiendo una línea a lo largo de una dirección elegida del espeleotema. Los valores así obtenidos, junto con los datos de edad, permiten hacer interpretaciones de paleotemperaturas muy ajustadas siempre y cuando lo que se analice sea el mineral primario y no uno transformado.

Los espeleotemas elegidos para este muestreo, presentan gran cantidad de procesos diagenéticos, lo que se intentó en este caso fue caracterizar los cambios isotópicos que se dan entre las diferentes texturas y mineralogías dentro del mismo espeleotema. El muestreo mediante micromill se realizó sobre dos muestras, una estalagmita (COR-2) y un espeleotema de lago (BLA-MM-11). La resolución de este muestreo varió entre 0.5 y 0.25 mm dependiendo de la muestra y se obtuvieron 185 muestras de entre 0.7 y 0.9 μg .

En el caso de la estalagmita, COR-2 (Fig. 5.8), se hizo un muestreo con 0.5 mm de resolución a lo largo del eje de crecimiento en una zona de inversión homogénea. Los resultados obtenidos muestran unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de entre -7,59 y -7,94‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ de entre -4,74 y -5,31‰. Se hizo otro muestreo con una resolución de 0.25 mm de forma transversal desde el centro hasta el exterior. En este caso se atravesaron tres zonas distintas, la primera de calcita neomórfica, en la que los valores del O y del C están más o menos en los mismos valores que en el caso anterior, pero se nota una ligera tendencia hacia valores más ligeros según se acerca al borde de la muestra. La segunda zona es la de transición entre la calcita neomórfica y el aragonito del exterior, es una zona de cemento formado por pequeños cristales calcita en la que los valores de ambos isótopos se hacen más ligeros, pero en el caso del C es especialmente notable, llegando a -10,04‰. La tercera zona es el aragonito del exterior, en el que aparecen los valores más pesados de $\delta^{13}\text{C}$ y de $\delta^{18}\text{O}$.

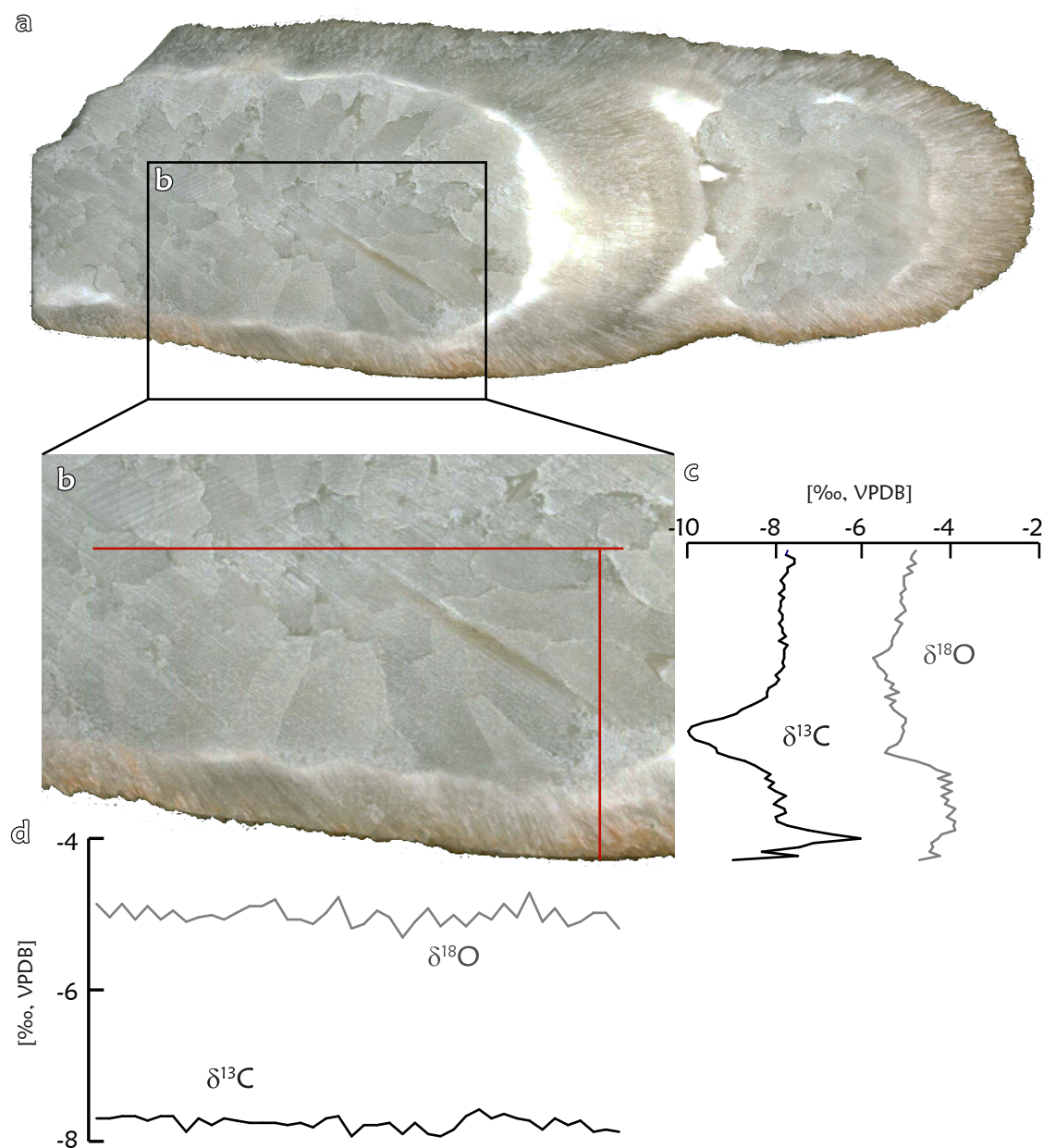


Figura 5.8. a) Aspecto general de la muestra analizada COR-2. b) Detalle de la zona en la que se realizaron los análisis. En rojo los dos perfiles a lo largo de los cuales se extrajeron las muestras. c) Gráfico de los valores isotópicos para el perfil transversal. d) Gráfico de los valores isotópicos a lo largo del perfil longitudinal.

La otra muestra seleccionada corresponde a un depósito de lago de la Sala Blanca (BLA-MM-11) (Fig. 5.9) que presenta dos zonas muy diferenciadas. El crecimiento de cada una de ellas se dio a partir de un sustrato de pizarras alteradas a arcilla. La parte inferior habría crecido de arriba hacia abajo, y la parte superior de abajo hacia arriba. La parte inferior tiene alrededor de 230.000 años (ver capítulo 5 de la presente Tesis) y está formada por calcita en empalizada y calcita en mosaico, la parte más externa de esta zona inferior es de calcita neomórfica que conserva algunos fantasmas de aragonito. La parte superior tiene unos 75.000 años y está

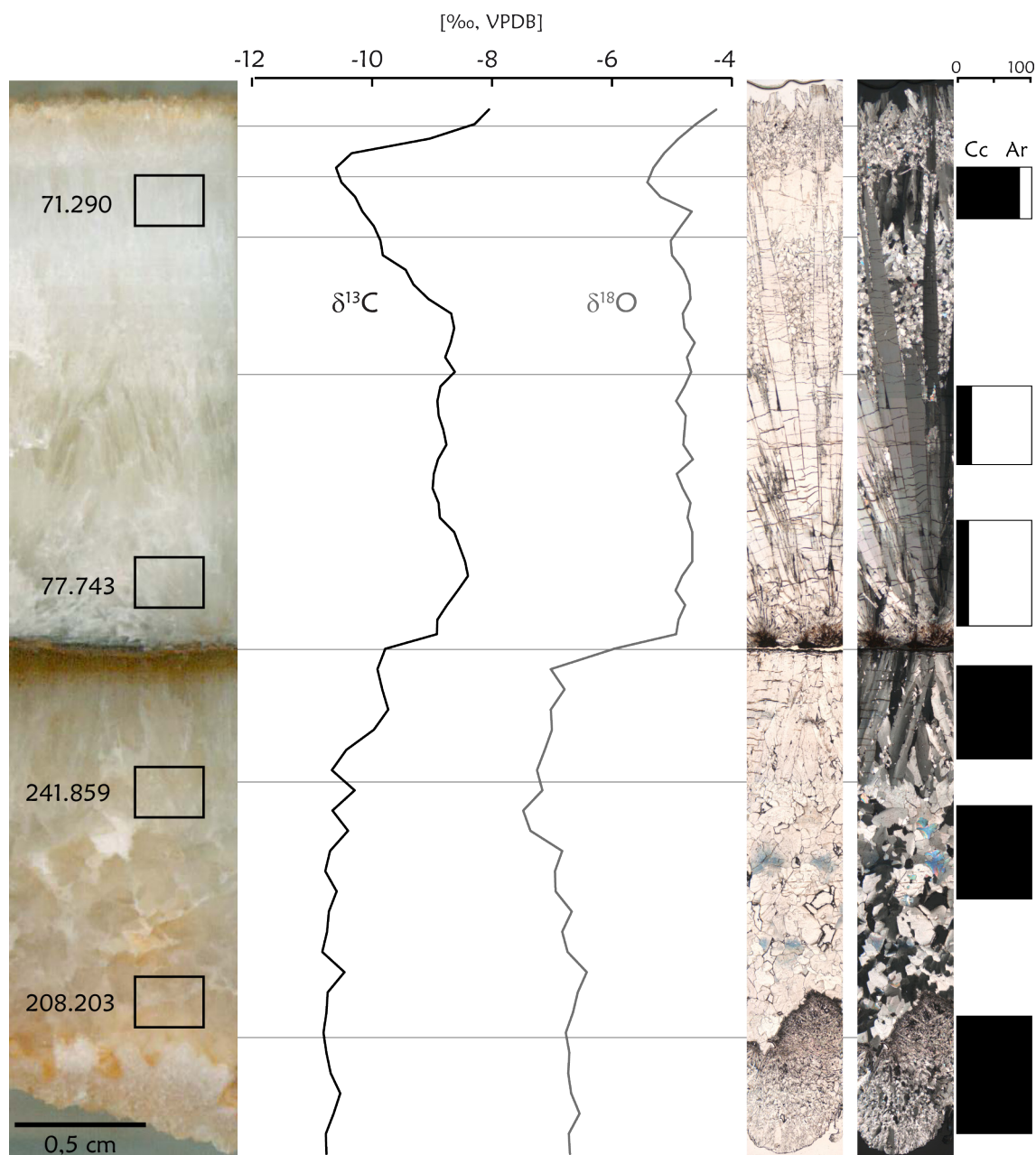


Figura 5.9. Gráfico de valores isotópicos de la muestra BLA-MM-II correspondiente a un espeleotema de lago. A la izquierda aspecto en muestra de mano pulida de la muestra. Se han superpuesto sobre la imagen las edades obtenidas mediante la técnica del U/Th. A la derecha aspecto en lámina delgada con nícoles paralelos (izq.) y cruzados (dcha.) en la que se pueden observar las distintas texturas del espeleotema. Los porcentajes mineralógicos de cada zona están representados a la derecha.

formada por abanicos de aragonito con cristales de calcita entre las fibras y algunas bandas de calcita intercaladas. El muestreo se realizó a lo largo de la muestra completa a una resolución de 0.5 mm.

La parte inferior comienza con una calcita en empalizada con valores para el $\delta^{13}\text{C}$ de unos -9.7‰ , cuando comienza la zona del mosaico de calcita los valores se hacen más ligeros llegando alrededor de -10.5‰ . En el caso del $\delta^{18}\text{O}$

se mantiene sin cambios significativos a lo largo de toda la muestra, siendo la media -7‰. La parte superior muestra mayor diversidad de valores debido a la presencia heterogénea de aragonito y calcita. En la base la mineralogía dominante es el aragonito encontrándose la calcita en muy baja proporción, en esta zona los valores tanto de $\delta^{13}\text{C}$ como de $\delta^{18}\text{O}$ se mantienen constantes (alrededor de -9‰ para el $\delta^{13}\text{C}$ y de -4.75‰ el $\delta^{18}\text{O}$). El momento en el que hay una tendencia hacia valores más ligeros, especialmente en el $\delta^{13}\text{C}$, coincide con la presencia de calcita en mayor proporción. La superficie de la muestra, formada por aragonito presenta los mismos valores que el aragonito de la parte inferior.

5.3. DIAGÉNESIS DE UNA BANDERA DE LA CUEVA DE CASTAÑAR

5.3.1. DIAGÉNESIS DE UNA BANDERA DE LA CUEVA DE CASTAÑAR: DE LA DISOLUCIÓN A LA DOLOMITIZACIÓN

5.3.1.1. Introducción

Este estudio se centra en una bandera de la Sala de la Banderas de la Cueva de Castañar. Esta bandera (DRA-1) contiene la mayoría de los minerales y texturas encontrados en la cueva. DRA-1 forma parte de un grupo de banderas situadas en la zona topográficamente más alta de la sala. Se encuentra al lado de un pequeño lago y cerca hay espeleotemas como estalactitas, estalagmitas o frostwork.

Se trata de una bandera de alrededor de 1 m de largo y 0,7 m de ancho. Tiene una orientación N30E y aparece rodeada de otras cuatro banderas de orientación similar. Debajo de este grupo de banderas no hay formaciones de espeleotemas excepto una colada que termina en el lago. No muestra ningún goteo y presenta diferentes texturas y un gran poro central de alrededor de 20 cm de diámetro.

Una característica importante de esta bandera es que cada uno de sus lados muestra diferentes texturas y composición mineralógica. El lado que apunta hacia el SE es plano y estriado con una textura muy porosa. El lado que apunta al NO es más complejo, está cubierto por frostwork de aragonito con glóbulos de moonmilk en el extremo.

El objetivo de este trabajo es hacer un estudio petrográfico detallado de las diferentes partes del espeleotema para identificar las características primarias y las transformaciones diagenéticas de los minerales y texturas. Para ello los objetivos parciales son: a) explicar las causas de los principales procesos diagenéticos; b) proponer un modelo de las diferentes trayectorias diagenéticas que pueden afectar a los espeleotemas.

Se puede decir que la bandera estudiada (DRA-1) reúne todos los procesos diagenéticos que se han reconocido en la cueva. Además de los procesos que se describen en esta Tesis, DRA-1 está también afectada por procesos de dolomitización. La dolomitización no se ha abordado de forma intensiva en esta Tesis, pues fue objeto de la Tesis de Martín Pérez (2012).

A pesar de que la dolomita ha sido encontrada en diferentes cuevas formando parte de los espeleotemas (Jones, 2010), muy pocos estudios han descrito en detalle las características de la dolomita kárstica (Thraillkill, 1968; Bar-Matthews *et al.*, 1991; Jones, 2010) y solo unos pocos de ellos han discutido los procesos de dolomitización de una fase carbonática previa (Moore, 1961; Thraillkill, 1968; Fishbeck y Müller, 1971).

5.3.1.2. Andrea Martín-Pérez, Rebeca Martín-García, Ana M. Alonso-Zarza, (2012). Diagenesis of a drapery speleothem from Castañar Cave: from dissolution to dolomitization. International Journal of Speleology, 42, 251-266.



Available online at scholarcommons.usf.edu/ijis/ & www.ijis.speleo.it

International Journal of Speleology

Official Journal of Union Internationale de Spéléologie



Diagenesis of a drapery speleothem from Castañar Cave: from dissolution to dolomitization

Andrea Martín-Pérez^{1*}, Rebeca Martín-García², and Ana María Alonso-Zarza^{1, 2}

Abstract:

Martín-Pérez A., Martín-García R. and Alonso-Zarza A.M. 2012. Diagenesis of a drapery speleothem from Castañar Cave: from dissolution to dolomitization. *International Journal of Speleology*, 41(2), 251-266. Tampa, FL (USA). ISSN 0392-6672. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.41.2.11>

A drapery speleothem (DRA-1) from Castañar Cave in Spain was subjected to a detailed petrographical study in order to identify its primary and diagenetic features. The drapery's present day characteristics are the result of the combined effects of the primary and diagenetic processes that DRA-1 underwent. Its primary minerals are calcite, aragonite and huntite. Calcite is the main constituent of the speleothem, whereas aragonite forms as frostwork over the calcite. Huntite is the main mineral of moonmilk which covers the tips of aragonite. These primary minerals have undergone a set of diagenetic processes, which include: 1) partial dissolution or corrosion that produces the formation of powdery matt-white coatings on the surface of the speleothem. These are seen under the microscope as dark and highly porous microcrystalline aggregates; 2) total dissolution produces pores of few cm² in size; 3) calcitization and dolomitization of aragonite result in the thickening and loss of shine of the aragonite fibres. Microscopically, calcitization is seen as rhombohedral crystals which cover and replace aragonite forming mosaics that preserve relics of aragonite precursor. Dolomitization results in the formation of microcrystalline rounded aggregates over aragonite fibres. These aggregates are formed by dolomite crystals of around 1 µm size. The sequence of diagenetic processes follows two main pathways. Pathway 1 is driven by the increase of saturation degree and Mg/Ca ratio of the karstic waters and is visible in the NW side of the drapery. This sequence of processes includes: 1) aragonite and huntite primary precipitation and 2) dolomitization. Pathway 2 is driven by a decrease in the degree of saturation of calcite and aragonite and Mg/Ca ratio of the cave waters, and it is observed in the SE side of the drapery. The diagenetic processes of the second pathway include: 1) calcitization of aragonite; 2) incomplete dissolution (micritization) of both aragonite and calcite; 3) total dissolution. This study highlights the importance of diagenetic processes on speleothems and their complexity. The correct interpretation of these processes is crucial for the understanding of possible changes in the chemistry of waters, temperature, or pCO₂ and so is critical to the correct interpretation of the paleoenvironmental significance of speleothems.

Keywords: diagenesis; speleothems; corrosion; aragonite-calcite; dolomitization.

Received 8 February 2012; Revised 8 March 2012; Accepted 14 May 2012

INTRODUCTION

Speleothems can potentially yield environmental and climate proxies for paleoclimatology studies, and have been the objective of numerous research studies for the last twenty or thirty years (McDermott, 2004; Fairchild et al., 2007; Frisia & Borsato, 2010). They are attractive to paleoclimatologists because: i) they can grow continuously and be precisely dated through a series of techniques (Frisia & Borsato, 2010); ii) they capture the cave response to the external environment during their formation (cave temperature is around the mean annual external temperature and

dripwater discharge reflects the amount of infiltration) (McDermott, 2004); and iii) they generally show little secondary alteration (Fairchild et al., 2006). However, diagenetic processes affecting speleothems have been recognised in a certain number of caves around the world (Cabrol, 1978; Frisia et al., 2002; Woo & Choi, 2006; Woo et al., 2008; Hopley et al., 2009; Martín-García et al., 2009; Aramburu Artano et al., 2010; Pagliara et al., 2010). Diagenetic processes can potentially modify the original features of speleothems, including their geochemical signatures (Frisia et al., 2002; Woo & Choi, 2006), so their use in paleoclimate studies can be problematic. In addition, all these studies on speleothem diagenesis were strongly focused on the calcitization of aragonite, while other diagenetic processes have not been described in the same detail. Dissolution processes which alter the aspect of speleothems have also been widely analysed (Hill & Forti, 1997; Sánchez-Moral et al., 1999; de Freitas & Schmekel, 2006), and commonly described as

¹Dpto. Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, Spain. (andreamartin@geo.ucm.es)

²Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), Sede Facultad de Ciencias Geológicas. C/ José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, Spain.

“corrosion” due to condensation (Dublyansky & Dublyansky, 1998; Tarhule-Lips & Ford, 1998; Auler & Smart, 2004; Dreybrodt et al., 2005). Despite the fact that dolomite has been found in several caves forming part of speleothems (see Jones 2010 and references therein), very few studies have described in depth the features of this karstic dolomite (Thraillkill, 1968; Bar-Matthews et al., 1991; Jones, 2010) and only a few have discussed the dolomitization process of a previous carbonate phase (Moore, 1961; Thraillkill, 1968; Fishbeck & Müller, 1971).

Castañar Cave is a relatively small cave hosted in shales, greywackes and dolostones which display an interesting array of speleothems of different morphologies and mineralogies. Many of the speleothems have been affected by a variety of diagenetic processes, driven by the modification of the chemistry of the waters and the unstable nature of some of the primary minerals such as aragonite or huntite (Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2008; Martín-García et al., 2009). Our study focuses on one drapery of the “Banderas Hall” within Castañar Cave. This drapery contains most of the minerals and textures found within the cave. The aim of this study is to perform a detailed petrographical study of the different parts of this speleothem, in order to identify the primary characteristics and the diagenetic transformation of the various minerals and textures. In doing so, we aim: a) to explain the causes of the different diagenetic processes and b) to propose a model of the diagenetic paths that can affect speleothems.

GEOLOGICAL SETTING

Castañar Cave is located in Cáceres province, Spain (Fig. 1). Geologically, this area belongs to the Centroiberian Zone of the Iberian Massif, to a sector named Domain of Vertical Folds. In this domain,

broad antiforms of N30°W direction contain Neoproterozoic-Early Cambrian rocks, while Ordovician-Silurian materials crop out in narrow synclines (Fig. 1a) (Díez-Balda et al., 1990). The cave is hosted in the upper part of the Neoproterozoic-Early Cambrian rocks which crops out in the Ibor Anticline (Fig. 1b). These rocks are shales and sandstones with intercalation of carbonate levels. The carbonates are dolostones which are partially replaced by magnesite of hydrothermal origin (Herrero et al., 2011).

CASTAÑAR CAVE

Castañar Cave is a maze cave consisting of a network of sub-horizontal galleries a few metres wide and about 2 m high. The cave passages follow the N30°W orientation of the main folds in the area (Fig. 1c) and the morphology of the rooms also reproduces the geometry of the decametre-scale folds (Alonso-Zarza et al., 2011). These passages were formed by dissolution of the carbonate levels and subsequently enlarged by collapses of the overlying siliciclastic beds. Bedding, fractures and cleavage planes are the main paths for water circulation, promoting weathering of the host rock and areas of preferential growth of speleothems. All this indicate the structural and lithological control of the formation of the cave and the distribution of speleothems (Alonso-Zarza et al., 2011).

Castañar Cave used to be a touristic cave, but it had limited visits (i.e. 1508 persons during the year 2004, distributed among 189 groups (Fernández-Cortés et al., 2009). The cave has only one natural entrance closed with a quasi-hermetic trap door which is only opened during the visits. The environmental parameters inside the cave are very constant throughout the year (Fernández-Cortés et al., 2009). The mean temperature of the cave is 16.94 °C and shows a yearly variation of 0.09 °C. Mean CO₂ concentration in the

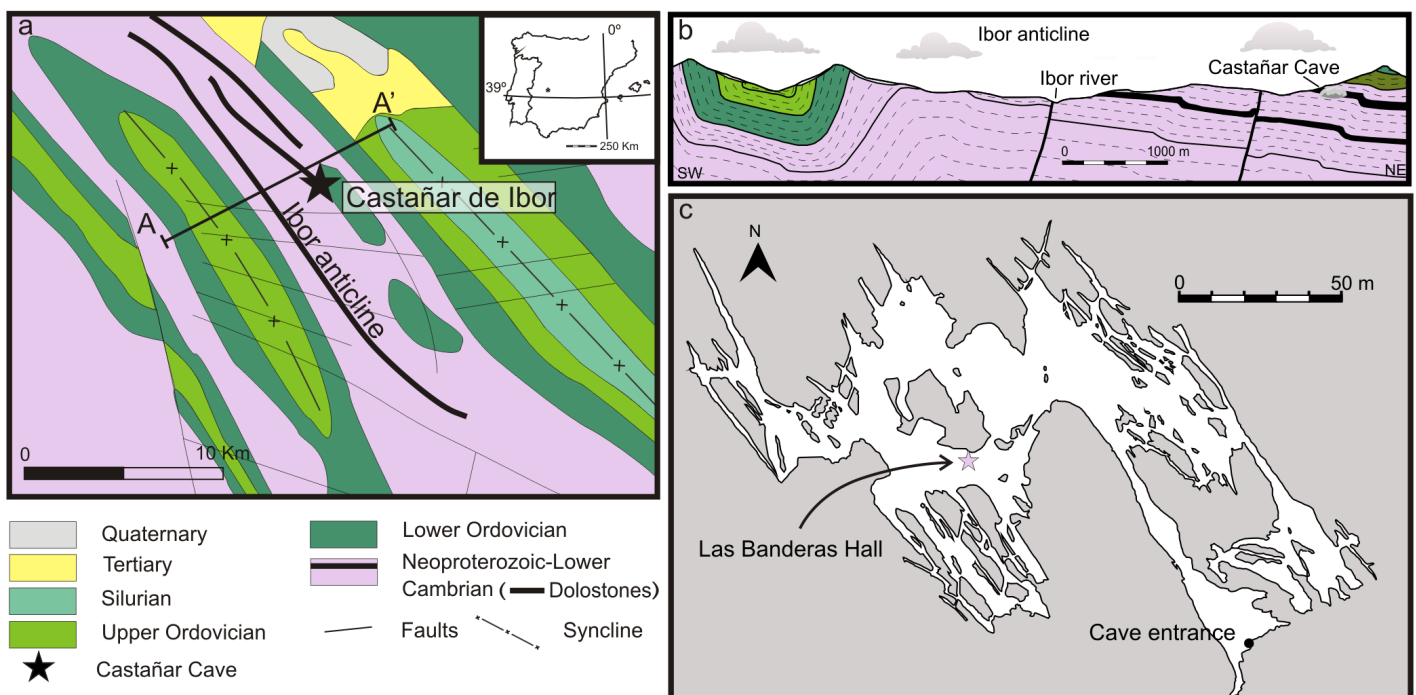


Figure 1. a) Simplified geological map of the studied area; b) Geological cross-section through the Ibor Antiform. The location of the cave within the carbonates of the Ibor Group is indicated; c) Map of Castañar Cave. The star marks the location of the drapery DRA-1.

cave atmosphere is 3680 ppm, with an annual oscillation of 1120 ppm (Sánchez-Moral et al., 2006). Relative humidity is close to saturation (>99.5%) (Fernández-Cortés et al., 2010). At present there is no flowing water in the cave, although there are three small pools. Drip and capillary seepage water is sparsely distributed throughout the cave. Chemical composition of the water is stable throughout the year, being rich in Mg^{2+} , Ca^{+2} and HCO_3^- (Sánchez-Moral et al., 2006). Monitoring of cave waters of lakes and drips during 2004 (Sánchez-Moral et al., 2006) showed that they are close to saturation (± 0.25) in aragonite, or oversaturated (>0.25) with respect to calcite and dolomite (Fernández-Cortés et al., 2010). Waters were near to equilibrium or slightly undersaturated in magnesite, and generally undersaturated in huntite, nesquehonite and hydromagnesite. The composition of the water of a pool was monitored by Sánchez-Moral et al., (2006) from December 2003 to August 2005 obtaining values of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ranging from 1.1 to 1.8.

Cave deposits

Speleothems are very abundant in Castañar Cave and show a wide array of morphologies and different mineralogies. They appear in all the rooms on the floor, walls and ceiling. In general they can be grouped into massive and branched types (Alonso-Zarza et al., 2011). The branched morphologies are usually formed by aragonite and include frostwork, anthodites and helictites. The massive ones are usually composed of calcite and include stalactites, stalagmites, draperies and flowstones. Other speleothems are coralloids, crusts, gourds, rafts and moonmilk. Aragonite and calcite are the most abundant minerals, but there are also other minerals such as huntite, magnesite and dolomite, mostly forming part of moonmilk and crusts (Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2008). Many speleothems are considerably altered by diagenetic processes that have overprinted their primary features. U-Th dating on primary aragonite speleothems gives ages that range from 352.9 (8.3) to 71.2 (1.0) ka (Alonso-Zarza et al., 2011). The floor of many rooms of the cave is covered by blocks of shales, greywackes and dolostones while coatings of red clays cover large areas of ceilings and walls (Martín-Pérez et al., 2010).

SAMPLING AND METHODS

Sampling was performed in a drapery named DRA-1. Small fragments of the different textures and minerals recognised were carefully collected. The primary calcite crystals can be observed only in the internal and upper part of the drapery. This area is difficult to access, and its sampling would involve considerable damage to the speleothem. For this reason, the micro morphology and sizes of the crystals were inferred from the study carried out on the altered part of the drapery. Conventional optical petrography studies were performed on thin sections of samples of the drapery showing different textures. Due to their fragility, the samples were embedded in a resin containing Epofer EX 401 and Epofer E 432 in a vacuum system before cutting and polishing. Scanning electron microscopy (SEM) observations were performed on gold-coated samples using a JEOL JSM-820 6400

electron microscope working at 20 kV. An EDX system yielded semi-quantitative compositions. Mineralogical characterization was done by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 diffractometer operating at 40 kV and 30 mA, at $2^\circ/\text{min}$, with monochromated $\text{CuK}\alpha$ radiation. XRD spectra were obtained from 2 to $65^\circ 2\theta$.

LOCATION AND MORPHOLOGY OF DRAPERY DRA-1

The speleothem studied is a drapery situated in a hall known as “Las Banderas” (The draperies) (Alonso-Zarza et al., 2011). Draperies are curtain-like speleothems which hang down from inclined cave ceilings where the crystals grow with their long axes perpendicular to the lower edge of the drapery (Hill & Forti, 1997). “Las Banderas” Hall is characterised by the presence of a group of draperies of centrimetric to metric size, one of them (DRA-1) is the aim of our study (Fig. 2). This group of draperies is located in the topographically higher area of the hall and in the nearby of flowstone deposits, a small lake and other speleothems such as stalactites, stalagmites and aragonite frostwork. To the southwest of the group of draperies there are no large speleothems. The floor of cave is covered by blocks and crusts and the ceiling is coated with red clays (Fig. 2).

Around 1 m long and 0.70 m wide, DRA-1, orientated $\text{N}30^\circ\text{E}$, appears surrounded by four more draperies of smaller size and with similar orientation ($\text{N}30^\circ\text{E}$ – $\text{N}035^\circ\text{E}$). Directly below these draperies there are no stalagmites, just a slope covered with flowstone that is dipping towards the lower lake. The drapery appears dry, not showing any dripping.

The white drapery studied displays various textures, and presents a central hole of around 20 cm of diameter (Fig. 3). One important feature of this drapery is that each of its sides shows differing textures and mineral composition. The side pointing towards SE is flat and striated (Fig. 3a). Striation defines the growth bands of the speleothem and display a very fragile and porous texture. In some spots, layers of crystals parallel to the surface of the drapery are spalling, forming flakes and chipping off (Fig. 3a, ar-

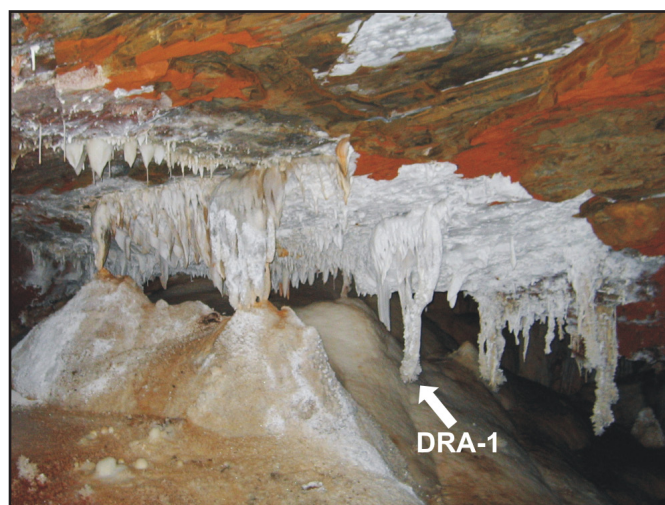


Figure 2. General view of the higher part of “Las Banderas” Hall. The studied drapery is arrowed.

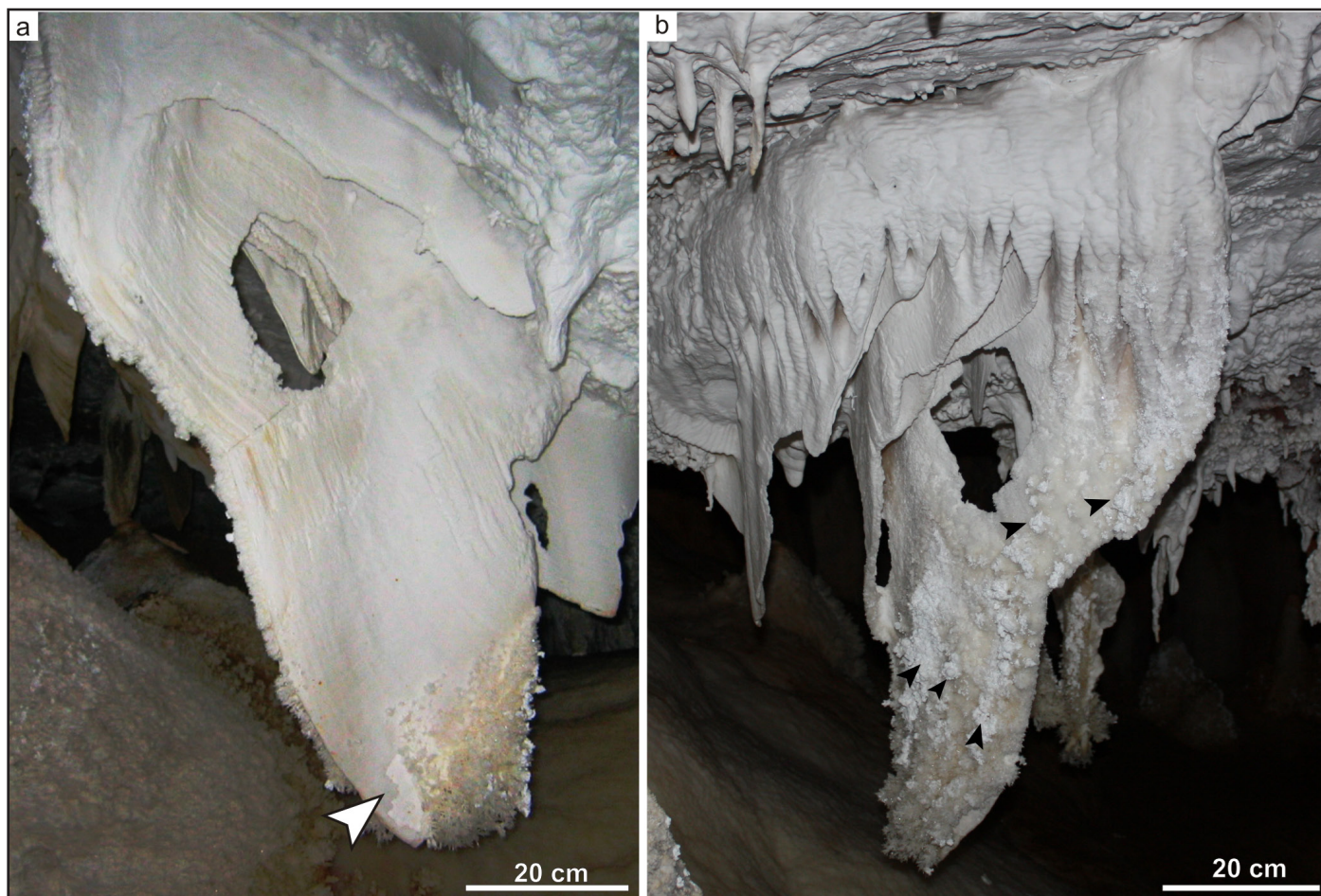


Figure 3. Macroscopic features of the studied drapery. a) Southeast face shows a powdery striated surface. In the area pointed by arrow the upper layer of powdery crystals is getting detached and chipping off; b) The northwest face of the drapery is covered by aragonite frostwork with irregular patches of moonmilk over them (arrowed).

row). The side pointing NW, more complex (Fig. 3b), is covered by aragonite frostwork tipped with moonmilk globules (Fig. 3b).

PETROGRAPHY

Primary features

The body of the drapery studied, formed by calcite, is of a transparent to beige-translucent appearance. This calcite, of a palisade or columnar fabric (Frisia & Borsato, 2010), presents crystals elongated perpendicularly to the growing surface, with length to width ratios $\geq 6:1$ and undulated extinction. The crystals are between 500 μm to 2 mm long and from 50 to 300 μm in width.

Aragonite occurs as frostwork in the lower part of the drapery and over the NW surface. Aragonite crystals are transparent and shiny. They present arrays of acicular fabric (Frisia & Borsato, 2010) with length to width ratio $\gg 6:1$, while the faces of the crystals are flat and smooth. Crystals grow radiating from a common point forming fans and branched morphologies. Huntite ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) (Fig. 4a) is the main mineral forming moonmilk, a white, pasty and wet deposit forming globules of around 0.5-3 cm diameter and irregular powdery patches over the aragonite fans (Fig. 4b). Huntite is seen under the microscope as brownish masses of crystals of micrite size. SEM observations show that the huntite occurs as flake-like crystals,

of $< 5 \mu\text{m}$ size and a few nm thick (Fig. 4c). These flakes or platelets are randomly distributed, forming aggregates of high porosity.

Diagenetic features

Powdery carbonate coatings

Powdery carbonate coatings are present over extensive areas of the drapery, especially in the SE side. The aspect of this area is dull in comparison with the translucent, brilliant non-altered areas (Fig. 5a), due to the presence of above-mentioned white, powdery and matt material. This powdery material can appear: 1) covering the surface of the drapery and other speleothems forming coatings from 1 to several mm thick; 2) forming internal powdery lines between crystalline layers or 3) constituting the whole body of the speleothem, as occurs in some areas of the drapery studied. Powdery areas are seen in the microscope as dark dirty aggregates of calcite crystals (Fig. 5b-e). These aggregates show pores of different sizes which give the crystals a high heterogeneity in thickness and shape. In aggregates displaying less porosity, the outline and the extinction pattern of the original crystals are preserved (Fig. 5b). The most porous aggregates consist of an opaque structureless mass of anhedral crystals (Fig. 5c) ranging in size from less than 1 μm to 100 μm . Large areas of the drapery show this texture, especially in the central part where there are no relics of the primary texture. In cases where powdery lines

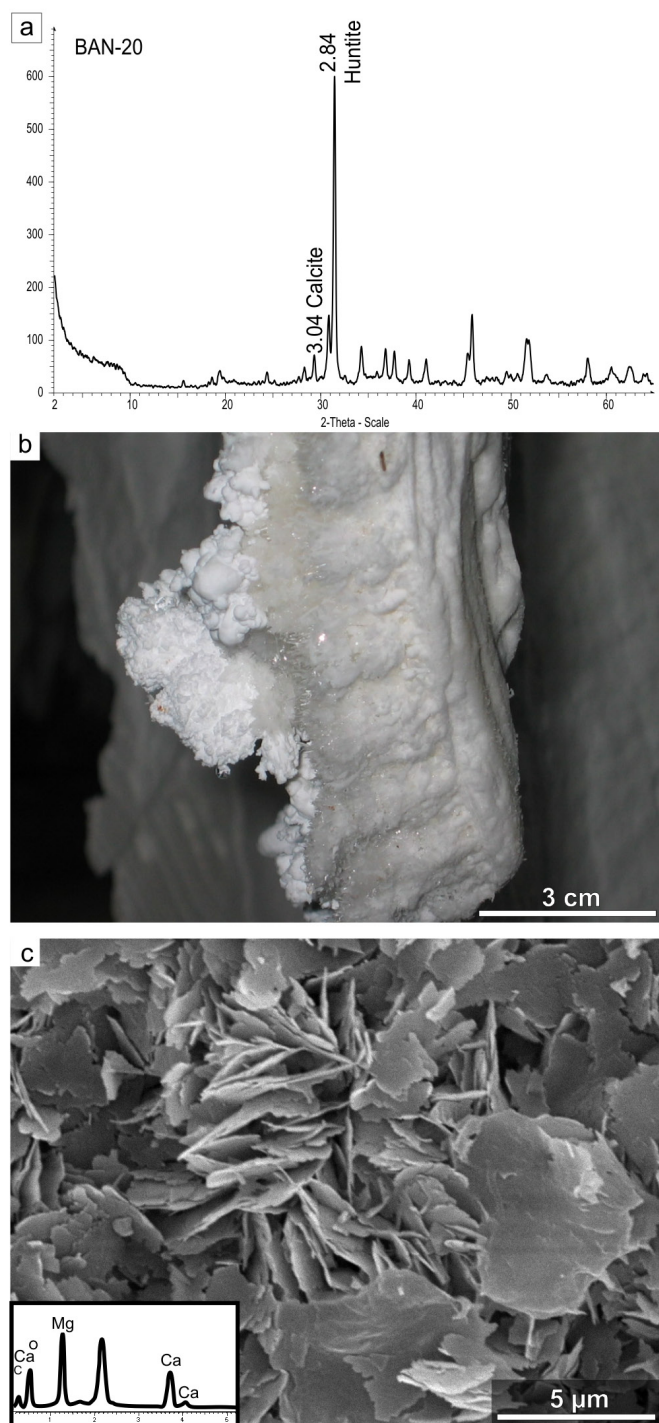


Figure 4. a) XRD pattern showing mineralogy of moonmilk. All the peaks correspond to huntite except the $2\theta=3.04$ that corresponds to calcite; b) Huntite moonmilk globules in the NW face of the drapery; c) SEM image of an aggregate of flake-like huntite crystals. EDS scan indicate the composition of the crystals.

are located between layers of clean crystals (Fig. 5d) the contact between them can be sharp or gradual. In the last case, the dark masses are mostly situated on the boundaries between the crystals (Fig. 5e), or along growing surfaces. SEM images of this porous calcite show that the pores range in size from less than $1\text{ }\mu\text{m}$ to $200\text{ }\mu\text{m}$, they display rhombohedral shapes and are distributed following crystallographic directions (Fig. 5f). They are so abundant that the remaining crystals form a fragile structure that in some parts can be as thin as $1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$. Larger-scale porosity can result in

the total loss of material, leaving pores of few cm^2 , as those seen in the central part of DRA-1 and the nearby speleothems.

Secondary minerals

Secondary minerals, either calcite or dolomite, occur over the aragonite frostwork of the lower and NW part of the drapery. The presence of these minerals results in the thickening and loss of shine and transparency of the aragonite crystals (Fig. 6a, b). It is possible to recognise the existence of a previous precursor since the calcite/dolomite crystals are aligned following the direction of the aragonite needle crystals. In the aragonite fans a transition from totally-replaced to unaltered crystals can be seen. The external part of the fans is composed of transparent needle aragonite while in the inner part the aragonite needles are totally replaced and thickened (Fig. 6c).

Calcite thickenings (Fig. 7) consist of rhombohedral crystals of $100\text{ }\mu\text{m}$ to 1 mm in length, which are arranged following the direction of the aragonite fibres in the fans (Fig. 8a). They usually contain prismatic or needle-shaped relics of aragonite (Fig. 8b). The secondary calcite crystals can also show microcrystalline coatings or lines similar to those of powdery coatings (Fig. 8a, b). Calcite crystals as seen in the SEM images are very euhedral and very precisely reproduce the shape of the previous aragonite fibres (Fig. 8c and d).

Dolomite thickenings (Fig. 9a) occur as globular-spheroidal microcrystalline aggregates which cover (Fig. 9b) and replace aragonite (Fig. 9c, d). Rounded to spheroidal dolomite in the SEM images is seen to coat the surface of aragonite needles totally (Fig. 9e) or partially (Fig. 9f). Each spheroid is composed of dolomite crystals of around $1\text{ }\mu\text{m}$ size (Fig. 9g).

DISCUSSION

Controls on primary mineralogy of speleothems

The main body of the drapery DRA-1 is formed by elongated columnar calcite, a fabric sub-type defined by crystals with length to width ratios $>>6:1$ and undulate extinction (Frisia & Borsato, 2010). Columnar fabrics are indicative of near-equilibrium conditions and constant flow, and elongated sub-type has been observed to develop when the Mg/Ca ratio (molar) in the feeding water exceeds 0.3 (Frisia et al., 2000). Relatively Mg enriched waters, as those found in Castañar Cave, can explain the formation of this type of calcite, and they would also be responsible for the presence of aragonite in the studied drapery, since it is commonly accepted that aragonite forms in the speleothems when Mg/Ca ratios in the waters are high (Cabrol & Coudray, 1982; González & Lohmann, 1988; Frisia et al., 2002; Rowling, 2004) due to the inhibiting role of Mg^{2+} in calcite growth (Berner, 1975; Lippmann, 1973; Fernández-Díaz et al., 1996). Commonly, the high Mg/Ca necessary for aragonite formation has been related to evaporation that may accompany seasonal dryness (Railsback et al., 1994) and warmer and dryer climatic conditions (Pagliara et al., 2010), although aragonite precipitation has also been reported in comparatively wet climatic conditions due to the effect of Zn^{2+} or Pb^{2+} in inhibiting precipitation of calcite (Caddeo et al., 2011).

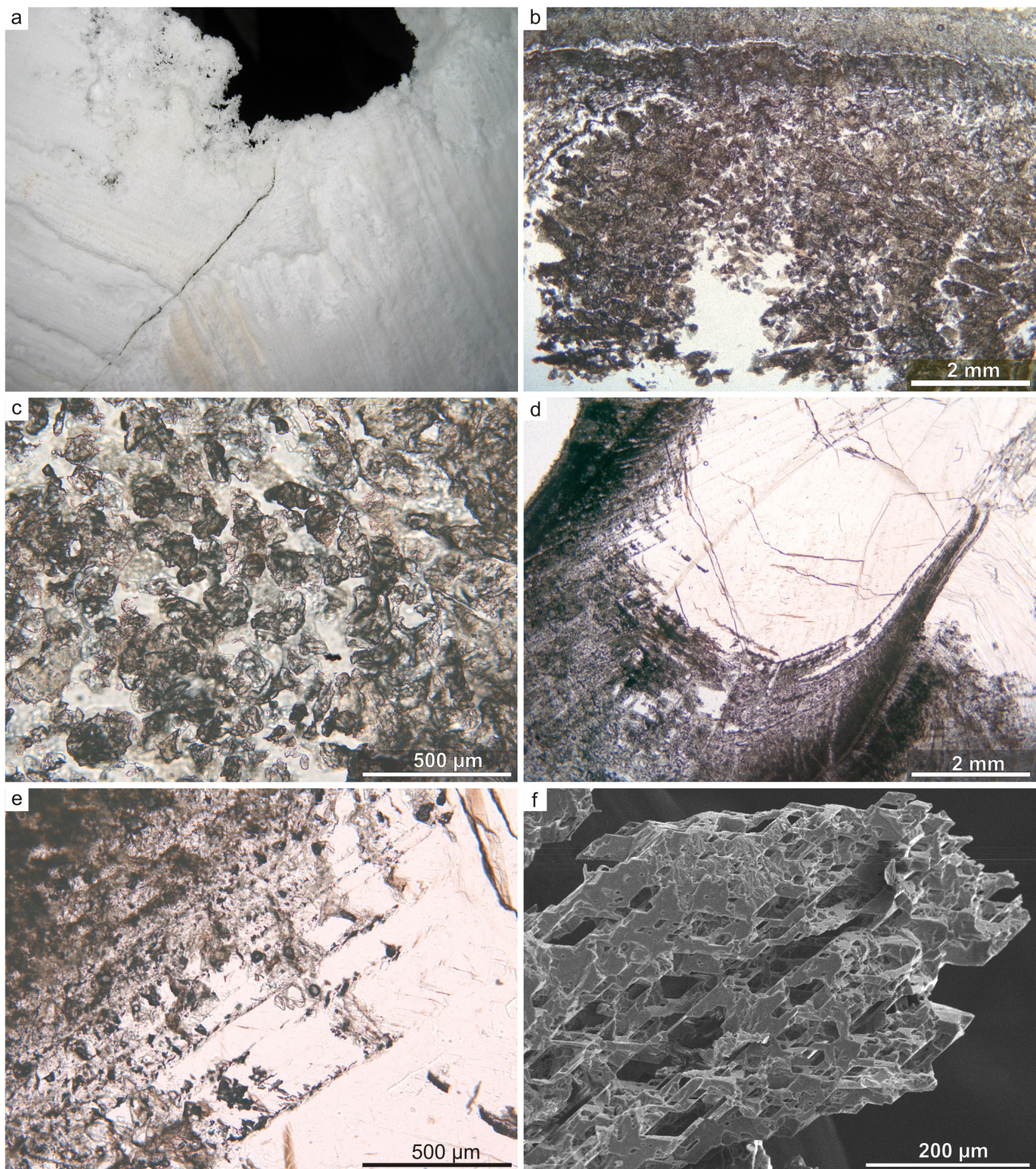


Figure 5. a) Powdery carbonate coatings on the SE face of the drapery; b) Microphotograph of a fragment of the powdery coating. Note that the columnar fabric of primary calcite can be outlined, plane-polarized light; c) Microphotograph showing the internal texture of powdery coatings, composed of an aggregate of anhedral crystals of different sizes. Plane-polarized light; d) Microcrystalline envelope coating clean primary calcite crystals, plane-polarized light; e) Detail of d. The advance of the coating to the interior of crystals preferentially follows crystal boundaries. Plane-polarized light; f) SEM image showing the distribution of pores of the crystals constituting the powdery coatings.

In Castañar Cave dissolution of dolostones and magnesites provides initially Mg-enriched solutions in which the Mg/Ca ratio can be increased in a several ways, as for instance, by removal of Ca from the waters by processes of “prior calcite precipitation” occurring in the epikarst before the waters reach the cave atmosphere, during relatively dry periods (Fairchild

& McMillan, 2007). Similar mechanism of increasing Mg/Ca ratios, by removal of Ca^{2+} ions from solution, can explain the formation of hydromagnesite or huntite, which requires even higher Mg/Ca ratios and higher alkalinity than aragonite formation (Müller et al., 1972; Lippmann, 1973; Davies et al., 1977). The evaporative concentration of cave waters and the CO_2

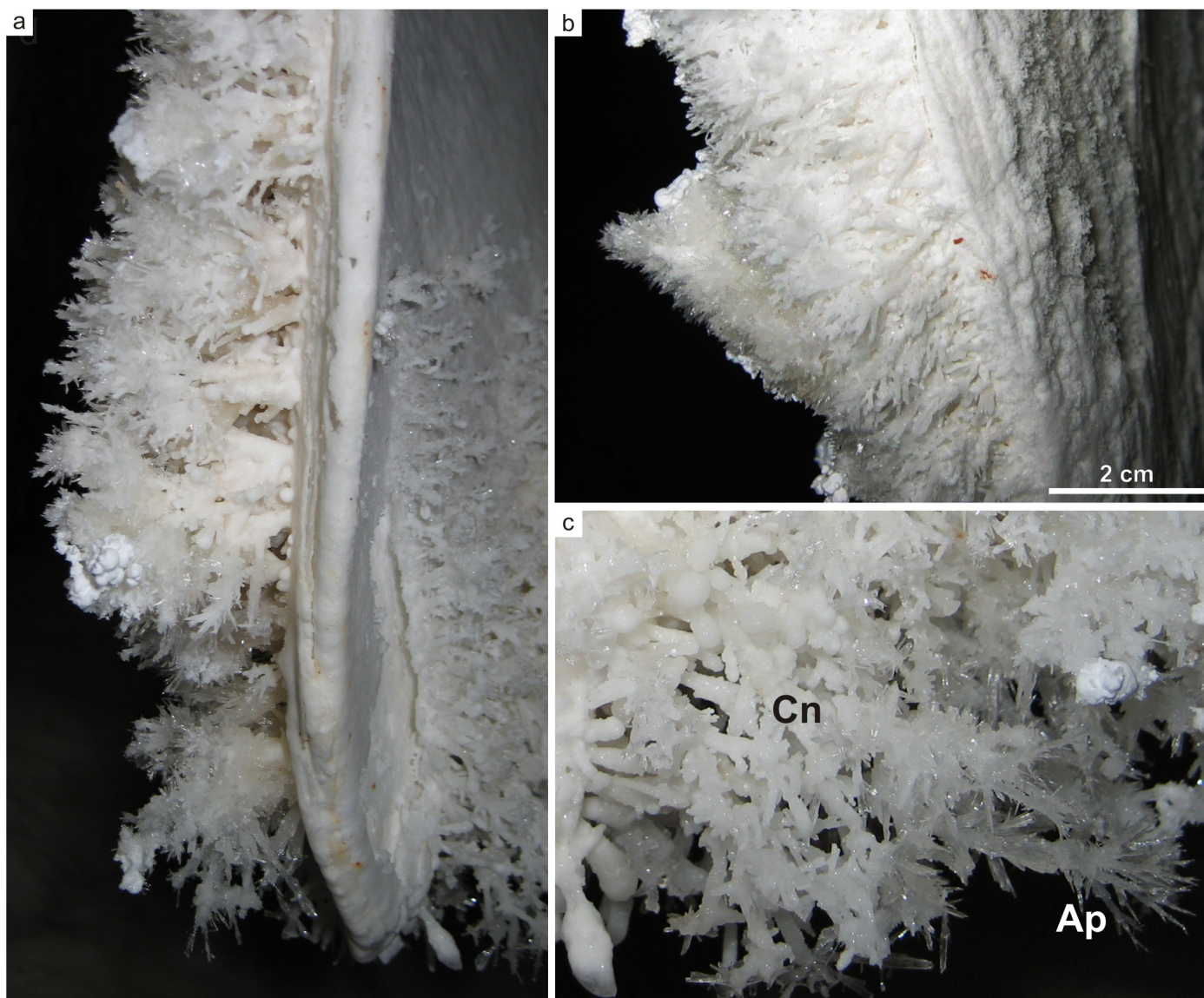


Figure 6. Thickening of crystals due to formation of secondary minerals. a) In the lower part of the NW face of the drapery the base of the aragonite fans is thickened and shows a cream colour; b) In other areas of the drapery the aragonite fans are totally replaced and show a matt white surface; c) Transition from shiny transparent primary aragonite crystals (Ap) to aragonite crystals totally replaced by neomorphic calcite (Cn).

loss results in the sequential precipitation of calcite, aragonite, huntite and hydromagnesite (Fishbeck & Müller, 1971; González & Lohmann, 1988; Hill & Forti, 1997; Casas et al., 2001). Progressive degassing increases the CO_3^{2-} concentration of fluids and results in calcite precipitation that depletes the thin cave water film on the speleothems of Ca ions, increasing the Mg/Ca ratio. This increase promotes aragonite precipitation, which further depletes the water film of Ca^{2+} and further increases the Mg/Ca ratio, allowing precipitation of huntite and/or hydromagnesite (Hill & Forti, 1997) and, if silica is available, smectites (Polyak & Güven, 2000).

Summarizing, in Castañar Cave dissolution of the host rock control the initial Mg-rich composition of the cave waters, which will also be determined by the hydrological regime. These variations in the chemistry of the waters together with the microclimatic conditions prevailing in the cave in each moment will control which mineral will precipitate in the cave: 1) elongated columnar calcite would have formed in conditions

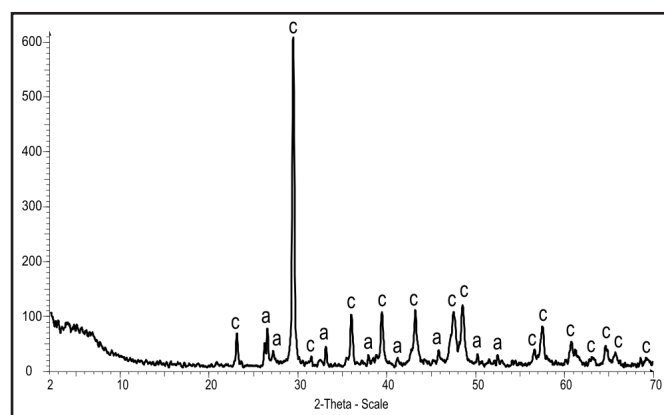


Figure 7. XRD pattern of the calcitized aragonite. Sample is composed of 76% of calcite (c) and 24% of aragonite (a).

of low and constant degree of calcite supersaturation in environments of constant drip rate and Mg/Ca ratios ≥ 0.3 (Frisia & Borsato, 2010), probably in relatively humid periods; 2) acicular aragonite precipita-

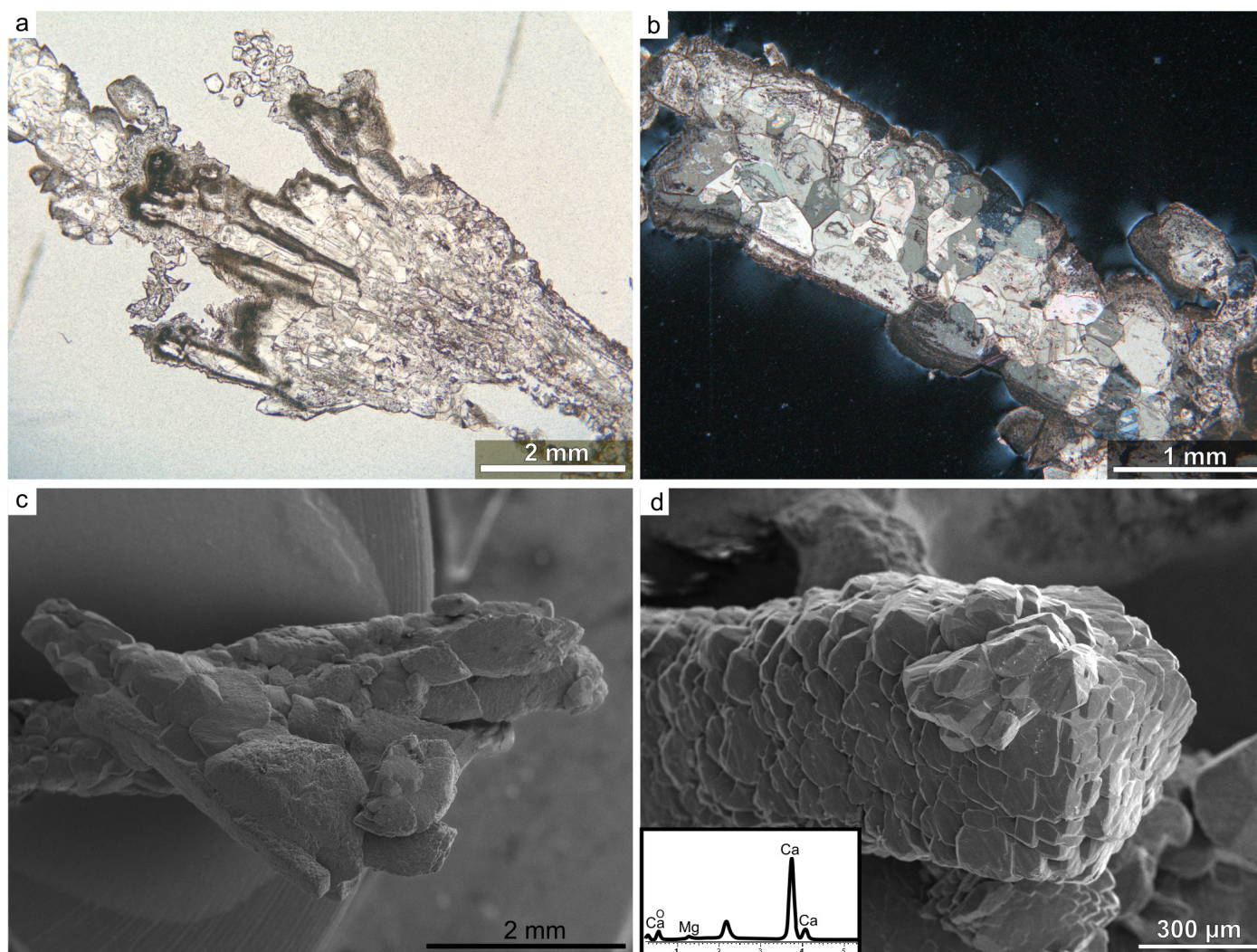


Figure 8. Petrography of calcitization. a) Mosaic of calcite crystals arranged following the orientation of previous aragonite fans of fibres. Plane-polarized light; b) The calcite equant crystals show prismatic and needle-like relics of aragonite precursor. Cross-polarized light; c and d) SEM image of rhombohedral calcite crystals aligned in the direction of previous aragonite fibres. EDS scan indicate the composition of the crystals.

tion should occur through prolonged degassing and evaporation at very low drip rates and high Mg/Ca ratios (Gonzalez & Lohmann, 1988; Frisia et al., 2002) and 3) huntite probably formed by evaporative concentration of waters and elevated Mg/Ca ratios and alkalinity in the fluids (Fishbeck & Müller, 1971; Hill & Forti, 1997). Both aragonite and huntite precipitation would have required relatively high Mg/Ca ratios which were probably achieved by seasonal and global drier conditions outside the cave or by evaporation processes taking place inside the cave.

Origin of the diagenetic features

Powdery carbonate coatings

The presence of pores at all scales in the powdery coatings of speleothem leads us to interpret them as a product of partial dissolution. This process implies the transformation of massive crystalline parts of speleothems into porous, disaggregated masses of smaller crystals. If the smaller crystals are washed away, the porosity becomes the main feature and the result is a fragile network of etched crystals, while if the water flow is slow enough, the smaller crystals remain attached to the surface of speleothem. More

intense dissolution causes the formation of macroscopic pores such as the one seen in the centre of the drapery.

These alteration features produced by dissolution have usually been termed “corrosion” (Tarhule-Lips & Ford, 1998; Sánchez-Moral et al., 1999; Auler & Smart, 2004; Martín-García et al., 2011) or “partial dissolution” (Zupan-Hajna, 2003). Since the smaller crystals observed are of less than 4 µm, and due to the dark structureless microcrystalline textures of the corroded areas observed under the microscope, we have also designated this alteration process as “micritization” (Martín-García et al., 2009). The term micrite in this case describes carbonate particles less than 4 µm long, without genetic implication (Milliman et al., 1985; Jones & Kahle, 1995). The process of micritization has mostly been used to describe a shallow marine diagenetic process that results in a loss of the original internal structure of carbonates via alteration to cryptocrystalline textures (Reid & Macintyre, 1998) often related to the activity of microorganisms (Perry, 1999). In Castañar Cave, no evidence of the activity of microorganisms has been found, and micritization/corrosion is considered to be inorganic, due to dis-

solution. This inorganic mechanism has also been addressed in marine settings where partial dissolution can cause micritization of crinoids (Neugebauer, 1978). Micritized or corroded bands interlayered with bands of clean crystals represent antique weathered surfaces of the speleothem and they indicate interruptions of growth and subsequent corrosion (Martín-García et al., 2011).

The fluid causing corrosion can be liquid water, but it can also be water vapour. Corrosion of the minerals in speleothems and host rocks occurs if the fluid is dilute and/or acidic (Hill & Forti, 1997) and can be caused by two main processes:

1) Condensation of moisture on cave walls and speleothems (Dublyansky & Dublyansky, 1998) can cause corrosion because moisture is undersaturated and can be acidic due to the presence of H_2S (Forti et al., 2002) or CO_2 (Sarbu & Lascu, 1997; Audra et al., 2007) in the cave atmosphere. Condensation will occur when the temperature of the cave walls is below the dew point of air, creating water film in equilibrium with the partial pressure pCO_2 of the cave atmosphere. This solution is therefore corrosive to limestone and such a dissolution process has been termed “condensation-corrosion” (Dreybrodt et al., 2005; Gabrovšek et al., 2010). Condensation processes are governed by the type and amount of heat transfers in the cave (Dreybrodt et al., 2005). They can be quite intense above thermal lakes where the thermal gradient is high (Audra et al. 2007; Cigna & Forti 1986) or close to cave entrances, where diurnal or seasonal variations of the air temperature are active (Tarhule-Lips & Ford, 1998). In other situations, cave air temperature and condensation is mainly determined by outside air temperature and cave ventilation rate, which is itself a function of outside air temperature (de Freitas & Schmekal, 2006). The entrance of visitors in a cave can contribute to condensation-corrosion (Sánchez-Moral et al., 1999; Cuevas-González et al., 2010), since visitors breathe out warm air saturated with water vapour together with over 4% by volume of carbon dioxide at a temperature usually much higher than the cave air (de Freitas & Schmekal, 2006).

Up to now, the extent of present day condensation in Castañar Cave has not been evaluated. However, numerous studies have investigated the microclimatic conditions of the cave (Sánchez-Moral et al., 2006; Lario et al., 2006; Fernández-Cortés et al., 2009, 2010, 2011) describing it as a system with very high microenvironmental stability under natural conditions and low energy exchange with the outside. The temporal evolution of CO_2 and ^{222}Rn concentrations has shown that during the summer there is an air exchange between the cave and the exterior atmosphere which mainly takes place through the network of fissures and pores of the soil and host-rock. During the cold and wet season, the porosity is saturated with water and the cave atmosphere remains isolated (Fernández-Cortés et al., 2011). Short term fluctuations of CO_2 and ^{222}Rn are due to forced ventilation by door opening during visits (Fernández-Cortés et al., 2009). According to this, condensation processes can be taking place in the present to maintain the thermal equilibrium in the cave. However, existence and

extent of condensation in the cave in past times could have been much more important, when microclimatic variations were different. Particularly, different conditions of the natural cave entrance, or existence of other connexions with the outer atmosphere, could have determined a different behaviour of air exchange inside the cave, allowing much higher temperature gradients than those observed nowadays, and/or the presence of air flows. Those conditions could have been produced more intense processes of condensation which would produce the corrosion features observed in drapery DRA-1.

2) Undersaturated waters entering the cave.

The chemistry of karstic waters can be modified by changes in the use of soils above the cave (Broers & van der Grift, 2004; Petelet-Giraud et al., 2009) or variations in the hydrological regime inundating certain cave areas (Hill & Forti, 1997), but variability of climate in the area (McDonald et al., 2007) at different scales (Fairchild & McMillan, 2007) should be the main modifier. In the case of a Holocene stalagmite with interlayered aragonite-calcite mineralogy, Railsback et al., (1994) found that the dissolution of aragonite layers could be produced in years of high rainfall. At the beginning of intense rainfalls cave waters do not reach equilibrium with carbonate host rock due to the speed of flow, so the carbonic acid from soil is not buffered. In addition, the rapid water flow limits residence time of waters on the speleothem surface, not long enough for the degassing of CO_2 necessary to increase the saturation state of $CaCO_3$, so the result is the dissolution of aragonite.

Dissolution due to infiltration of undersaturated waters in Castañar Cave is shown by the common presence of red clays in the corroded areas of the draperies in the nearby of DRA-1. Clays and/or iron oxides were washed away by entrance of rain water and deposited over the speleothems.

Calcitization

The formation of secondary calcite in the speleothem studied occurs in two steps: 1) The first step is the nucleation of small crystals of calcite over the aragonite surface. These crystals grow over aragonite and start to cement the previously-existing porosity between aragonite fibres. 2) The calcite crystals grow further and enclose and replace the aragonite, so the final result is an equant mosaic of calcite crystals containing aragonite relics. To describe this transformation we could use the term neomorphism, as a term that describes texture transformations in a mineral (recrystallization) or its transformation into its polymorph (inversion) (Folk, 1965). However, in Castañar Cave there is a calcite cementation process previous to the inversion, so we prefer to use calcitization more broadly.

Calcitization has been recognised in a certain number of caves (Folk & Assereto, 1976; Cabrol & Coudray, 1982; Frisia et al., 2002; Woo & Choi, 2006; Pagliara et al., 2010). This process takes place by dissolution at the microscale of metastable aragonite and precipitation of the stable phase, calcite (Perdikouri et al., 2008), when waters are undersaturated in aragonite and oversaturated in calcite (Maliva et al., 2000;

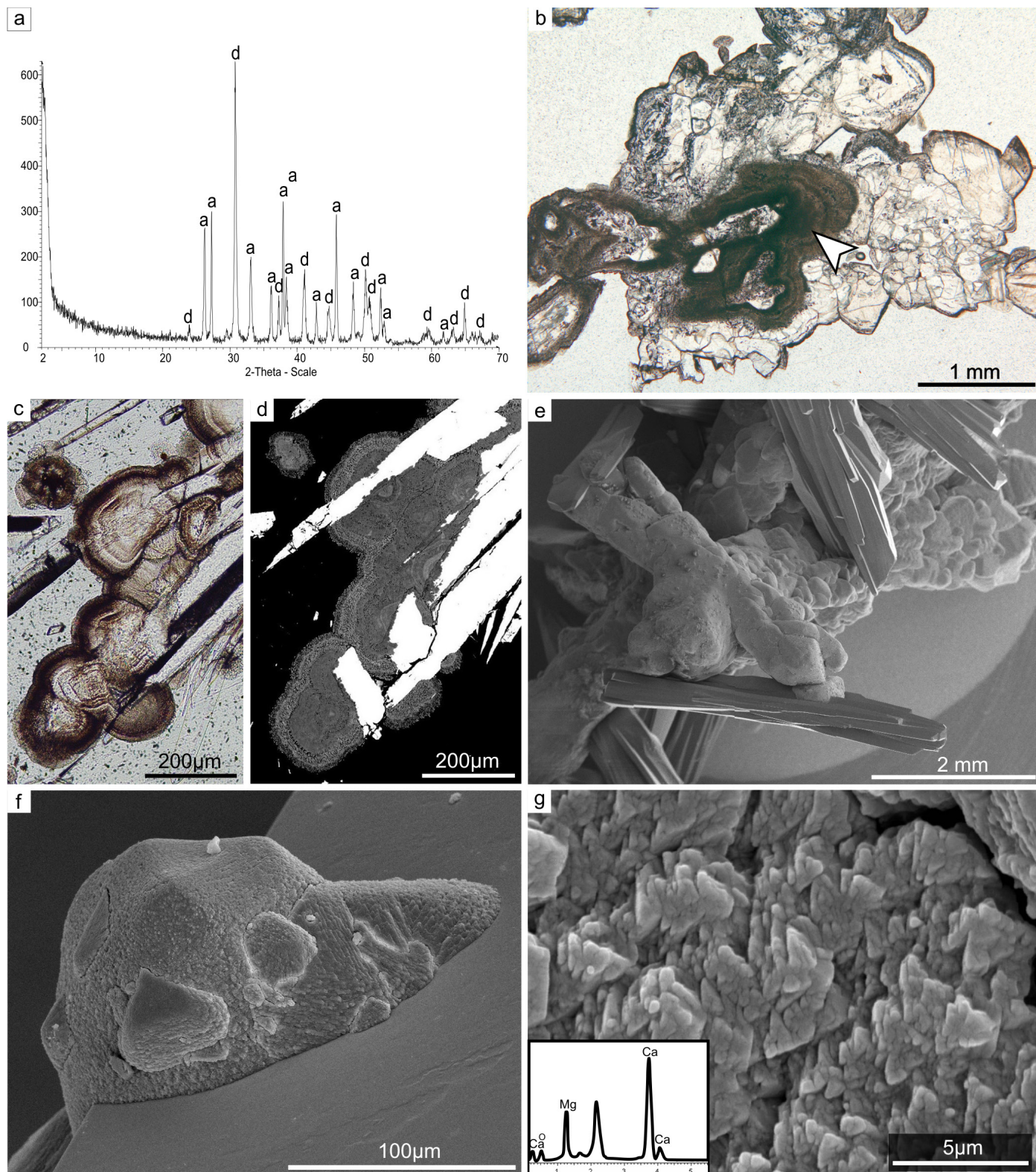


Figure 9. Petrography of secondary dolomite. a) XRD pattern of the dolomitized aragonite. Sample is composed of 55% of dolomite (d) and 45% of aragonite (a); b) Dolomite is seen in thin section as a microcrystalline brown masses with globular shapes (arrow). Plane-polarized light; c) Spheroidal dolomite growing over aragonite crystals, PPL; d) Same sample observed in SEM under backscattered mode. It is possible to see how dolomite (grey) coats and replaces the aragonite (white); e) SEM image of rounded dolomite aggregates coating an aragonite fibre; f) Detail of globular dolomite masses over an aragonite crystal; g) The globules of dolomite are formed by dolomite crystals of around 1 μm size. EDS scan indicate the composition of the crystals.

Frisia et al., 2002). The process can be fabric destructive, but a common feature of neomorphism, as occurs in Castañar, is the preservation of fabrics and the presence of relics (Folk, 1965; Mazzullo, 1980). Relics are preserved due to the incomplete replacement of aragonite by neomorphic calcite (Woo & Choi, 2006).

Microscale dissolution of aragonite and precipitation of calcite occurs through a thin film of fluid (100Å–1 μm) (Pingitore, 1976) and, as calcite precipitates, the solution becomes locally supersaturated with respect to aragonite, leaving undissolved aragonite relics. Calcification of aragonite is favoured by the presence of

previously precipitated calcite cements which act as nucleation sites (Maliva et al., 2000). In the calcitization process, neomorphic calcite inherits the chemical characteristics of previous aragonite (Frisia et al., 2002; Woo & Choi, 2006) as has been observed in Castañar Cave, where the neomorphic calcite show isotopic values slightly higher than those of the primary calcite due to the inheritance of the aragonite signal (Martín-García et al., 2009).

Dolomitization

The features of dolomite found in the studied drapery in Castañar Cave indicate a secondary origin by replacement of aragonite, as shown by the interpenetrated contacts between the crystals (Fig. 9d) and the alignment of crystals following aragonite fibres (Fig. 9e). Dolomitization processes most commonly take place in marine and burial environments (Machel, 2004) with less examples of dolomite formation in vadose settings (Müller & Irion, 1969). Nevertheless, the presence of dolomite has been reported in several caves around the world (see Jones 2010 and references therein). Its origin has been considered primary (González & Lohmann, 1988; Bar-Matthews et al., 1991; Polyak & Güven, 2000) or secondary, as a transformation of a carbonate precursor such as aragonite or huntite (Moore, 1961; Thrailkill, 1968). A huntite to dolomite transformation has been inferred in other speleothems of Castañar Cave based on textural relationships (Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2008; Martín Pérez, 2012). Such replacement was previously reported (Moore, 1961; Kinsman, 1967; Lippmann, 1973) because both minerals present strong structural and chemical similarities (Graf & Bradley, 1962; Lippmann, 1973; Dollase & Reeder, 1986). In spite

of its higher solubility, huntite could form more easily due to the kinetics related to its more open structure, acting as a reservoir of Mg and Ca for the further transformation into the stable mineral dolomite (Lippmann, 1973; Davies et al., 1977). A primary precipitation of dolomite as cement on aragonite which would initiate the dolomitization, similar to what happens in calcitization could also be possible. Nevertheless, this possibility has to be considered carefully since precipitation of dolomite under sedimentary conditions without involving microorganisms has been proved to be difficult due to kinetic inhibition (Land, 1998; Arvidson & Mackenzie, 1999; Wright & Wacey, 2004). Activity of microorganisms can contribute to overcome kinetic barriers (Jones, 2010), but up to now very little evidence of the presence of microbes has been found in Castañar speleothems (Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2008).

DIAGENETIC EVOLUTION

In the DRA-1 drapery of Castañar Cave, the succession of diagenetic processes may reveal cave air CO_2 oscillations and changes of composition of karstic waters, both controlling the saturation index of the different minerals. Even though the sequence of primary and diagenetic processes is complex, possibly involving several repetitions with time, it is possible to infer two main diagenetic pathways (Fig. 10) which approximately correspond with what is seen on each side of the drapery: Pathway 1) **Progressive increase in the saturation and Mg/Ca ratio of waters** results in the precipitation of calcite, aragonite and, if the Mg/Ca ratio is high enough, oversaturation in huntite and dolomite causing dolomitization of aragonite.

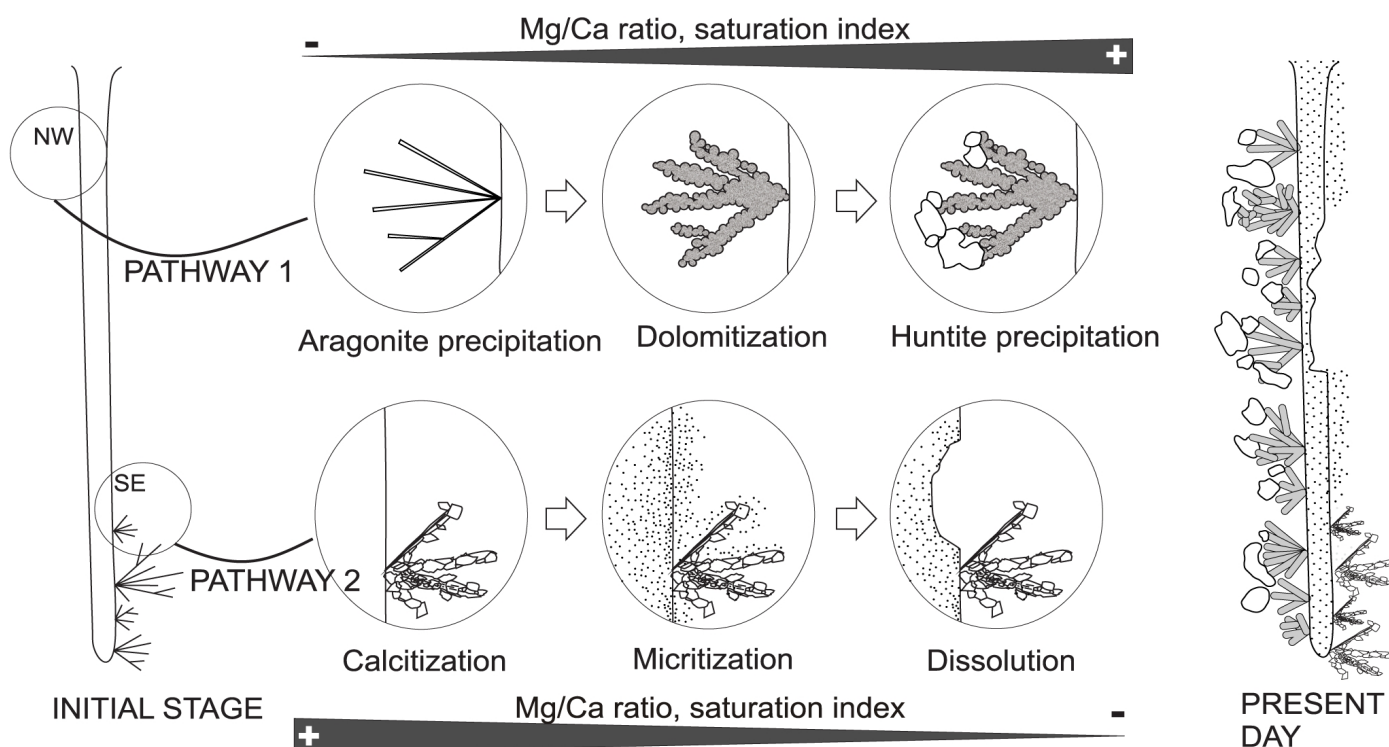


Figure 10. Sketch of the diagenetic evolution of drapery DRA-1 showing the different pathways observed in each side of the drapery.

These minerals and processes have been observed in the NW side of the drapery. Pathway 2) **Progressive dilution of the waters and decrease in Mg/Ca ratio.** Once primary calcite and aragonite have formed, a decrease in Mg/Ca ratio in combination with more diluted waters would cause oversaturation in calcite and undersaturation in aragonite, leading to calcitization. If the waters are undersaturated in both minerals, due either to the infiltration of undersaturated waters or to the condensation of cave air moisture, dissolution processes begin. Slow and incomplete dissolution leads to the formation of powdery coatings or micritization. Rapid flow leads to more rapid dissolution and produces a loss of material with the final result being the formation of macroscopic porosity. This sequence is represented in the SE side of the drapery.

The necessary increase in Mg/Ca ratio and oversaturation to produce the diagenetic pathway 1 could be expected in conditions of prolonged CO₂ degassing (Frisia et al., 2002) and evaporation (González & Lohman, 1988; Hill & Forti, 1997). Such processes can occur in the cave, in certain conditions of low water flow in capillarity waters or during drier cave conditions, but high Mg/Ca ratios can also be achieved by longer water-rock interactions (Musgrove & Banner, 2004) or processes of prior calcite precipitation (Fairchild & Treble, 2009), usually associated to climatic arid conditions (Railsback et al., 1994; Denniston et al., 2000; McMillan et al., 2005). It is important to point out the role of cave air ventilation in drip water compositions. Very low values of pCO₂ due to ventilation can be responsible of forced degassing (Spötl et al., 2005) and seasonal ventilation can influence the extent of prior calcite precipitation and consequently Mg/Ca ratios of the water (Wong et al., 2011).

Conditions leading to calcitization and eventually dissolution in pathway 2 can be related with more humid climatic conditions (Denniston et al., 2000; Woo & Choi, 2006; Pagliara et al., 2010) or with seasonal events of high rainfall (Railsback et al., 1994). Another source of fluids undersaturated in calcite and aragonite can be the condensation of water from cave air (de Freitas 2010) which can be especially aggressive if the CO₂ contents in the cave are high (Sarbu & Lascu 1997; Sánchez-Moral et al., 1999).

It is not clear by the moment which mechanisms and processes controlled the differential diagenetic paths in the two sides of the drapery. However, the following possibilities should be considered:

1) The two diagenetic paths could have formed in different geological periods under different climatic conditions. The trend in the SE side leading to dissolution could correspond to the more humid periods, whereas the formation of huntite and/or dolomite could represent the more arids. However, this case does not seem very probable, since it is difficult to explain why the two trends formed in specific sites of the drapery. In addition, in that situation during wetter periods aragonite and huntite would also have been dissolved.

2) Differential condensation rates in each side. In this case an air current is needed in order to achieve condensation in one side and drier conditions in the

other one (Hill & Forti, 1997). This scenario is not supported by the present day conditions of Castañar Cave, where no air currents have been detected, but it may have occurred during past times.

3) Differences in amount and velocity of the water feeding the drapery. A preferable feeding of water along the SE side would favour that these areas were preferably dissolved. Slower flow circulation in the NW area, together with the morphology of the drapery (curved to the NW) may enable the increase of Mg in that side and so huntite and dolomite formation.

CONCLUSIONS

Detailed petrographic study of a drapery of Castañar Cave reveals the complexity of the mechanisms of mineral precipitation in caves as well of the diagenetic processes affecting speleothems. Calcite, aragonite and huntite are primary minerals forming DRA-1, whereas dolomite is found replacing aragonite. The main diagenetic processes identified are partial dissolution (also named corrosion and micritization) and formation of secondary calcite and dolomite. These processes are governed by the temporal evolution of composition of the waters, -initially rich in Mg due to the dissolution of dolostones and magnesites-, the velocity and type of flow path and the microclimate of the cave. Two main diagenetic pathways have been observed, each of them taking place in one side of the drapery: In the first pathway, progressive increase of Mg/Ca ratio and oversaturation, and degasification of CO₂ favour aragonite precipitation over calcite, and enable the dolomitization of aragonite and huntite precipitation. In the second pathway, the progressive dilution and decrease of Mg/Ca relationships produces calcitization when waters are under-saturated in aragonite and saturated in calcite, and partial or total dissolution when waters are undersaturated in all the minerals. The fact that each pathway is taking place in different side of the drapery is not easy to explain. One possibility is that the formation of each side took place in different periods under different hydrological regimes. Another explanation would be the differential condensation-corrosion produced in each side due to air currents, but the most probable causes are related to the morphology of speleothem and differential amount and movement of water along the two sides.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work received financial support from the Junta de Extremadura through FEOGA-ORIENTACION-FEDER funds, Projects CGL-2008-05584-C02-02 and CGL-2011-27826-C02-01 from the MCINN and UCM-910404 from UCMCAM. Inma Gil and Ana Blázquez are thanked for helpful discussion during field work. R. M-G was supported by a JAEPredoc-CSIC grant and A. M-P by an I3P-CSIC grant. J. Cerne carefully reviewed the text style. We greatly acknowledge the editorial handling by J. de Waele and the thorough and constructive comments of G. A. Caddeo, L. B. Railsback, P. Forti and an anonymous reviewer, which helped us to significantly improve this manuscript.

- Alonso-Zarza A.M. & Martín-Pérez A., 2008 - *Dolomite in caves: recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments. Castañar Cave, Spain*. Sedimentary Geology, **205** (3-4): 160-164.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2008.02.006>
- Alonso-Zarza A.M., Martín-Pérez A., Martín-García R., Gil-Peña I., Meléndez A., Martínez-Flores E., Hellstrom J. & Muñoz-Barco P., 2011 - *Structural and host rock controls on the distribution, morphology and mineralogy of speleothems in the Castañar Cave (Spain)*. Geological Magazine, **148** (2): 211-225.
<http://dx.doi.org/10.1017/S0016756810000506>
- Aramburu Artano A., Vadillo Pérez I., Damas Mollá L., García-Garmilla P., Iridoy P., Arriolabengoa M., Berreteaga A. & Olaetxea C., 2010 - *Degradación de los espeleotemas de la Cueva de Praileaitz I (Deba, Guipúzcoa)*. In: Durán J.J. & Carrasco F. (Eds.) - *Cuevas: Patrimonio, Naturaleza, Cultura y Turismo*. Madrid: Asociación de Cuevas Turísticas Españolas.: 435-450.
- Arvidson R.S. & Mackenzie F.T., 1999 - *The dolomite problem: control of precipitation kinetics by temperature and saturation state*. American Journal of Science, **299**: 257-288.
<http://dx.doi.org/10.2475/ajs.299.4.257>
- Audra P., Hoblea F., Bigot J.-Y. & Nobécourt J.-C., 2007 - *The role of condensation-corrosion in thermal speleogenesis: study of a hypogenic sulfidic cave in Aix-les-Bains, France*. Acta Carsologica, **36** (2): 185-194.
- Auler A.S. & Smart P.L., 2004 - *Rates of condensation corrosion in speleothems of semi-arid northeastern Brazil*. Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers, **2** (2).
- Bar-Matthews M., Matthews A. & Ayalon A., 1991 - *Environmental controls of speleothem mineralogy in a karstic dolomitic terrain, Soreq Cave, Israel*. Journal of Geology, **99**: 189-207.
<http://dx.doi.org/10.1086/629484>
- Berner R.A., 1975 - *The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **39** (4): 489-494.
[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90102-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(75)90102-7)
- Broers H.P. & van der Grift B., 2004 - *Regional monitoring of temporal changes in groundwater quality*. Journal of Hydrology, **296** (1-4): 192-220.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.03.022>
- Cabrol P. 1978 - *Contribution à l'étude du concrétionnement carbonaté des grottes du sud de la France, morphologie, genèse et diagénese*. Ph.D, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 275 pp.
- Cabrol P. & Coudray J., 1982 - *Climatic fluctuations influence the genesis and diagenesis of carbonate speleothems in Southwestern France*. National Speleological Society Bulletin, **44** (4): 112-117.
- Caddeo G.A., Waele J.D., Frau F. & Railsback L.B., 2011 - *Trace element and stable isotope data from a flowstone in a natural cave of the mining district of SW Sardinia (Italy): evidence for Zn²⁺-induced aragonite precipitation in comparatively wet climatic conditions*. International Journal of Speleology, **40** (2): 181-190.
<http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.40.2.10>
- Casas J., Martín de Vidales J.L., Durán J.J., López Martínez J. & Barea J., 2001 - *Mineralogía de depósitos tipo moonmilk en la cueva de Nerja (Málaga, España)*. Geogaceta, **29**: 29-32.
- Cigna A.A. & Forti P., 1986 - *Speleogenetic role of air flow caused by convection. 1st contribution*. International Journal of Speleology, **15**: 41-52.
- Cuevas-González J., Fernández-Cortés A., Muñoz-Cervera M.C., Andreu J.M. & Cañaveras J.C., 2010 - *Influence of daily visiting regime in tourist cave at different seasons*. In: Andreo B., Carrasco F., Durán J.J. & LaMoreaux J.W. (Eds.) - *Advances in research in karst media*. Berlin: Springer: 475-481.
- Davies P.J., Bubela B. & Ferguson J., 1977 - *Simulation of carbonate diagenetic processes: formation of dolomite, huntite and monohydrocalcite by the reactions between nesquehonite and brine*. Chemical Geology, **19**: 187-214.
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(77\)90015-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(77)90015-8)
- de Freitas C.R. & Schmekel A.A., 2006 - *Studies of condensation/evaporation processes in the Glow-worm Cave, New Zealand*. International Journal of Speleology, **35** (2): 75-81.
- de Freitas C.R., 2010 - *The role and importance of cave microclimate in the sustainable use and management of show caves*. Acta Carsologica, **39** (3): 477-489.
- Denniston R.F., González L.A., Asmerom Y., Sharma R.H. & Reagan M.K., 2000 - *Speleothem evidence for changes in Indian summer monsoon precipitation over the Last ~2300 Years*. Quaternary Research, **53** (2): 196-202.
<http://dx.doi.org/10.1006/qres.1999.2111>
- Díez-Balda M.A., Vegas R. & González-Lodeiro F., 1990 - *Central-Iberian Zone. Autochthonous Sequences: Structure*. In: Dallmeyer R.D. & Martínez-García E. (Eds.) - *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Berlin: Springer-Verlag: 172-188.
- Dollase W.A. & Reeder R.J., 1986 - *Crystal structure refinement of huntite, CaMg₃(CO₃)₄, with X-ray powder data*. American Mineralogist, **71** (1-2): 163-166.
- Dreybrodt W., Gabrovšek F. & Perne M., 2005 - *Condensation corrosion: A theoretical approach*. Acta Carsologica, **34** (2): 317-348.
- Dublyansky V.N. & Dublyansky Y.V., 1998 - *The problem of condensation in Karst studies*. Journal of Cave and Karst Studies, **60** (1): 3-17.
- Fairchild I.J., Frisia S., Borsato A. & Tooth A.F., 2007 - *Speleothems*. In: Nash D.J. & McLaren S. (Eds.) - *Geochemical sediments and landscapes*. Oxford: Blackwell: 200-245.
<http://dx.doi.org/10.1002/9780470712917.ch7>
- Fairchild I.J. & McMillan E.A., 2007 - *Speleothems as indicators of wet and dry periods*. International Journal of Speleology, **36** (2): 69-74.
- Fairchild I.J., Smith C.L., Baker A., Fuller L., Spotl C., Matthey D., McDermott F. & E.I.M.F., 2006 - *Modification and preservation of environmental signals in speleothems*. Earth-Science Reviews, **75** (1-4): 105-153.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.08.003>
- Fairchild I.J. & Treble P.C., 2009 - *Trace elements in speleothems as recorders of environmental change*. Quaternary Science Reviews, **28**: 449-468.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.11.007>

- Fernández-Cortés A., Sánchez-Moral S., Cañaveras J.C., Cuevas-González J., Cuezva S. & Andreu J.M., 2010 - *Variations in seepage water geochemistry induced by natural and anthropogenic microclimatic changes: Implications for speleothem growth conditions*. *Geodinamica Acta*, **23** (1-3): 1-13. <http://dx.doi.org/10.3166/ga.23.1-13>
- Fernández-Cortés A., Sánchez-Moral S., Cuezva S., Cañaveras J.C. & Abella R., 2009 - *Annual and transient signatures of gas exchange and transport in the Castañar de Ibor cave (Spain)*. *International Journal of Speleology*, **38** (2): 153-162.
- Fernández-Cortés A., Sergio S.-M., Soledad C., David B. & Rafael A., 2011 - *Characterization of trace gases fluctuations on a low energy cave (Castañar de Ibor, Spain) using techniques of entropy of curves*. *International Journal of Climatology*, **31**: 127-143. <http://dx.doi.org/10.1002/joc.2057>
- Fernández-Díaz L., Putnis A., Prieto M. & Putnis C.V., 1996 - *The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium*. *Journal of Sedimentary Research*, **66** (3): 482-491.
- Fishbeck R. & Müller G., 1971 - *Monohydrocalcite, hydromagnesite, nesquehonite, dolomite, aragonite and calcite in speleothems of the Frankische Schweiz, Western Germany*. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **33**: 87-92. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00386107>
- Folk R.L., 1965 - *Some aspects of recrystallization in ancient limestones*. In: Pray L.C. & Murray R.C. (Eds.) - *Dolomitization and Limestone Diagenesis. A Symposium*. SEMP Special Paper, Tulsa, Oklahoma: 14-48.
- Folk R.L. & Assereto R., 1976 - *Comparative fabrics of length-slow and length-fast calcite and calcitized aragonite in a Holocene speleothem, Carlsbad Caverns, New Mexico*. *Journal of Sedimentary Petrology*, **46**(3): 486-496.
- Forti P., Galdenzi S. & Sarbu S.M., 2002 - *The hypogenic caves: a powerful tool for the study of seeps and their environmental effects*. *Continental Shelf Research*, **22** (16): 2373-2386. [http://dx.doi.org/10.1016/S0278-4343\(02\)00062-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00062-6)
- Frisia S. & Borsato A., 2010 - *Karst*. In: Alonso Zarza A.M. & Tanner L.H. (Eds.) - *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments and Processes*. *Developments in Sedimentology*. Amsterdam: Elsevier: 269-318. [http://dx.doi.org/10.1016/S0070-4571\(09\)06106-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0070-4571(09)06106-8)
- Frisia S., Borsato A., Fairchild I.J., McDermott F. & Selmo E.M., 2002 - *Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics and carbonate geochemistry*. *Journal of Sedimentary Research*, **72** (5): 687-699. <http://dx.doi.org/10.1306/020702720687>
- Gabrovšek F., Dreybrodt W. & Perne M., 2010 - *Physics of condensation corrosion in caves*. In: Andreo B., Carrasco F., Durán J.J. & LaMoreaux J.W. (Eds.) - *Advances in research in karst media*. Berlin: Springer: 491-496.
- González L.A. & Lohmann K.C., 1988 - *Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico*. In: James N.P. & Choquette P.W. (Eds.) - *Paleokarst*. New York: Springer: 81-101.
- Graf D.L. & Bradley W.F., 1962 - *The crystal structure of huntite, $Mg_3Ca(CO_3)_4$* . *Acta Crystallographica*, **15** (3): 238-242. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X62000584>
- Herrero M.J., Martín-Pérez A., Alonso-Zarza A.M., Gil-Peña I., Meléndez A. & Martín-García R., 2011 - *Petrography and geochemistry of the magnesites and dolostones of the Ediacaran Ibor Group (635 to 542 Ma), Western Spain: Evidences of their hydrothermal origin*. *Sedimentary Geology*, **240** (3-4): 71-84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2011.08.007>
- Hill C.A. & Forti P. 1997 - *Cave minerals of the World*. National Speleological Society, Huntsville, AL., 463 p.
- Hopley P., J., Marshall J., D. & Latham A., G., 2009 - *Speleothem preservation and diagenesis in South African hominin sites: implications for paleoenvironments and geochronology*. *Geoarchaeology*, **24** (5): 519-547. <http://dx.doi.org/10.1002/gea.20282>
- Jones B., 2010 - *The preferential association of dolomite with microbes in stalactites from Cayman Brac, British West Indies*. *Sedimentary Geology*, **226** (1-4): 94-109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2010.03.004>
- Jones B. & Kahle C.F., 1995 - *Origin of endogenetic micrite in karst terrains; a case study from the Cayman Islands*. *Journal of Sedimentary Research*, **65** (2a): 283-293.
- Kinsman D.J.J., 1967 - *Huntite from a carbonate-evaporite environment*. *American Mineralogist*, **52**: 1332-1340.
- Land L.S., 1998 - *Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years*. *Aquatic Geochemistry*, **4** (3): 361-368. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009688315854>
- Lario J., Sánchez-Moral S., Cuezva S., Taborda M. & Soler V., 2006 - *High ^{222}Rn levels in a show cave (Castañar de Ibor, Spain): Proposal and application of management measures to minimize the effects on guides and visitors*. *Atmospheric Environment*, **40** (38): 7395-7400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.046>
- Lippmann F. 1973 - *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag, New York, 228 p.
- Machel H.G., 2004 - *Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal*. In: Braithwaite C.J.R., Rizzi G. & Darke G. (Eds.) - *The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs*. Geological Society of London, Special Publications: 7-64.
- Maliva R.G., Missimer T.M. & Dickson J.A.D., 2000 - *Skeletal aragonite neomorphism in Plio-Pleistocene sandy limestones and sandstones, Hollywood, Florida, USA*. *Sedimentary Geology*, **136** (1-2): 147-154. [http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00102-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00102-0)
- Martín-García R., Alonso-Zarza A.M. & Martín-Pérez A., 2009 - *Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: Evidences from Castañar Cave, Spain*. *Sedimentary Geology*, **221** (1-4): 141-149.

- Martín-García R., Martín-Pérez A. & Alonso-Zarza A., 2011 - *Weathering of host rock and corrosion over speleothems in Castañar cave, Spain: an example of a complex meteoric environment*. Carbonates and Evaporites, **26** (1): 83-94.
<http://dx.doi.org/10.1007/s13146-010-0039-9>
- Martín-Pérez A., Martín-García R., Alonso Zarza A.M. & Herrero-Fernández M.J., 2010 - *Features and origin of red clays in Castañar Cave: a touch of colour*. In: Andreo B., Carrasco F., Durán J.J. & LaMoreaux J.A. (Eds.) - *Advances in research in karst media*. Berlin: Springer: 515-520.
- Martín Pérez A. 2012 - *Formación de dolomita y otros carbonatos magnésicos en condiciones de exposición subaérea. La Cueva de Castañar de Ibor (Cáceres)*. PhD Thesis, Universidad Complutense de Madrid, 242 p.
- Mazzullo S.J., 1980 - *Calcite pseudospar replacive of marine acicular aragonite, and implications for aragonite cement diagenesis*. Journal of Sedimentary Research, **50** (2): 409-422.
- McDermott F., 2004 - *Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review*. Quaternary Science Reviews, **23** (7-8): 901-918.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2003.06.021>
- McDonald J., Drysdale R., Hill D., Chisari R. & Wong H., 2007 - *The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan Caves, SE Australia*. Chemical Geology, **244** (3-4): 605-623.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.007>
- McMillan E.A., Fairchild I.J., Frisia S., Borsato A. & McDermott F., 2005 - *Annual trace element cycles in calcite-aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200-1100 yr BP*. Journal of Quaternary Science, **20**: 423-433. <http://dx.doi.org/10.1002/jqs.943>
- Milliman J.D., Hook J.A. & Golubic S., 1985 - *Meaning and usage of micrite cement and matrix- Reply to discussion*. Journal of Sedimentary Petrology, **55** (5): 777-778.
- Moore G.W., 1961 - *Dolomite speleothems*. National Speleological Society News, **19**: 82.
- Müller G. & Irion G., 1969 - *Subaerial cementation and subsequent dolomitization of lacustrine carbonate muds and sands from Paleotuz Gölü ("Salt Lake"), Turkey*. Sedimentology, **12** (3-4): 193-204.
- Müller G., Irion G. & Förstner U., 1972 - *Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment*. Naturwissenschaften, **59**(4): 158-164.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00637354>
- Musgrove M. & Banner J.L., 2004 - *Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards aquifer, central Texas*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **68** (5): 1007-1020.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.014>
- Neugebauer J., 1978 - *Micritization of crinoids by diagenetic dissolution*. Sedimentology, **25** (2): 267-283.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3091.1978.tb00312.x>
- Pagliara A., De Waele J., Forti P., Galli E. & Rossi A., 2010 - *Speleothems and speleogenesis of the hypogenic Santa Barbara Cave System (South-West Sardinia, Italy)*. Acta Carsologica, **39** (3): 551-564.
- Perdikouri C., Kasiopas A., Putnis C.W. & Putnis A., 2008 - *The effect of fluid composition on the mechanisms of the aragonite to calcite transitions*. Mineralogical Magazine, **72**: 111-114.
<http://dx.doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.111>
- Perry C.T., 1999 - *Biofilm-related calcification, sediment trapping and constructive micrite envelopes: a criterion for the recognition of ancient grass-bed environments?* Sedimentology, **46** (1): 33-45.
<http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3091.1999.00201.x>
- Petelet-Giraud E., Klaver G. & Negrel P., 2009 - *Natural versus anthropogenic sources in the surface - and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly*. Journal of Hydrology, **369** (3-4): 336-349.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.029>
- Pingitore N.E., 1976 - *Vadose and phreatic diagenesis; processes, products and their recognition in corals*. Journal of Sedimentary Petrology, **46** (4): 985-1006.
- Polyak V.J. & Güven N., 2000 - *Authigenesis of trioctahedral smectite in magnesium-rich carbonate speleothems in Carlsbad Cavern and other caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico*. Clays and clay minerals, **48** (3): 317-321.
<http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2000.0480302>
- Railsback L.B., Brook G.A., Chen J., Kalin R. & Fleisher C.J., 1994 - *Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite*. Journal of Sedimentary Research, **64** (1a): 147-155.
- Reid R.P. & Macintyre I.G., 1998 - *Carbonate recrystallization in shallow marine environments: A widespread diagenetic process forming micritized grains*. Journal of Sedimentary Research, **68** (5): 928-946 Part A.
- Rowling J., 2004 - *Studies on Aragonite and its Occurrence in Caves, including New South Wales Caves*. Journal & Proceedings of the Royal Society of New South Wales, **137**: 123-149.
- Sánchez-Moral S., Cuezva S., Lario J. & Taborda-Duarte M., 2006 - *Hydrochemistry of karstic waters in a low-energy cave (Castañar de Ibor, Spain)*. In: Durán J.J., Andreo B. & Carrasco F. (Eds.) - *Karst, cambio climático y aguas subterráneas. Hidrogeología y Aguas Subterráneas*. Madrid: IGME: 339-347.
- Sánchez-Moral S., Soler V., Cañaveras J.C., Sanz-Rubio E., Van Grieken R. & Gysels K., 1999 - *Inorganic deterioration affecting the Altamira Cave, N Spain: quantitative approach to wall-corrosion (solutional etching) processes induced by visitors*. Science of The Total Environment, **243-244**: 67-84.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00348-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00348-4)
- Sarbu S.M. & Lascu C., 1997 - *Condensation corrosion in Movile Cave, Romania*. Journal of Cave and Karst Studies, **59**: 99-102.
- Spötl C., Fairchild I.J. & Tooth A.F., 2005 - *Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **69** (10): 2451-2468.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2004.12.009>

- Tarhule-Lips R.F.A. & Ford D.C., 1998 - *Condensation corrosion in caves of Cayman Brac and Isla de Mona*. *Journal of Cave and Karst Studies*, **60** (2): 84-95.
- Thrailkill J.V., 1968 - *Dolomite cave deposits from Carlsbad Caverns*. *Journal of Sedimentary Petrology*, **38** (1): 141-145.
- Wong C.I., Banner J.L. & Musgrove M., 2011 - *Seasonal dripwater Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: Implications for and modeling of speleothem paleoclimate records*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75** (12): 3514-3529.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.025>
- Woo K.S. & Choi D.W., 2006 - *Calcitization of aragonite speleothems in limestone caves in Korea: Diagenetic process in a semiclosed system*. In: Harmon R.S. & Wicks C. (Eds.) - *Perspectives on karst geomorphology, hydrology and geochemistry - A tribute volume to Derek C. Ford and William B. White*. *Geological Society Special paper*: 297-30.
[http://dx.doi.org/10.1130/2006.2404\(25\)](http://dx.doi.org/10.1130/2006.2404(25))
- Woo K.S., Choi D.W. & Lee K.C., 2008 - *Silicification of cave corals from some lava tube caves in the Jeju Island, Korea: Implications for speleogenesis and a proxy for paleoenvironmental change during the Late Quaternary*. *Quaternary International*, **176-177**: 82-95.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2007.05.008>
- Wright D.T. & Wacey D., 2004 - *Sedimentary dolomite: a reality check*. In: Braithwaite C.J.R., Rizzi G. & Darke G. (Eds.) - *The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs*. Geological Society of London, Special Publications: 65-74.
- Zupan-Hajna N. 2003 - *Incomplete dissolution: weathering of cave walls and the production, transport and deposition of carbonate fines*. *Carstologica*. Karst Research Institute ZRC SAZU, Ljubljana, 167 p.

5.3.1.3. Conclusiones parciales

El estudio detallado de una bandera de la Cueva de Castañar resalta la complejidad de los mecanismos de precipitación mineral en cuevas, así como de los procesos diagenéticos que afectan a los espeleotemas. La calcita, el aragonito y la huntita son los minerales primarios que forman la bandera estudiada (DRA-1), mientras que la dolomita se encuentra reemplazando al aragonito. Los principales procesos diagenéticos encontrados son: disolución parcial (también llamada corrosión o micritización) y la formación de calcita y dolomita secundarias. Estos procesos están gobernados por la evolución temporal de la composición de las aguas (inicialmente ricas en Mg), por la disolución de las dolomías y magnesitas de la roca caja, la velocidad y el tipo y trayectoria del flujo y el microclima de la cueva.

Cada lado de la bandera presenta una secuencia diagenética diferente. En la primera (NW), el progresivo incremento de la relación Mg/Ca, la sobresaturación y la desgasificación del CO₂ favorecen la precipitación del aragonito en lugar de la calcita, y además propicia la dolomitización del aragonito y la huntita. En la segunda trayectoria (SE), la disolución y el descenso en la relación Mg/Ca provocan la calcitización del aragonito cuando las aguas están subsaturadas en aragonito y saturadas en calcita, y la disolución total cuando están subsaturadas en todos los minerales.

El hecho de que cada una de las trayectorias esté ocurriendo en un lado de la bandera no es fácil de explicar. Una posibilidad es que la formación de cada lado tuviera lugar en diferentes periodos bajo distintos regímenes hidrológicos. Otra explicación podría ser que la condensación-corrosión sea distinta a cada lado debido a corrientes de aire, pero la explicación más probable es que las diferencias se deban a la morfología de la bandera y al tipo de flujo y la cantidad de agua a cada lado del espeleotema.

5.4. LA CUEVA DE BASAJAÚN ETXEA

5.4.1. MICRITIZACIÓN

La micritización en la Cueva de Basajaún Etxea afecta a los espeleotemas tanto de calcita como de aragonito, independientemente del color que tengan.

En el caso de los espeleotemas coloreados, no solo cambia la textura de los minerales convirtiéndolos en una masa de cristales menores de $4\ \mu\text{m}$ sin ordenar, sino que también modifica su color, siendo siempre el resultado final micrita blanca sin importar el color original del espeleotema sobre el que se genera. En las ocasiones

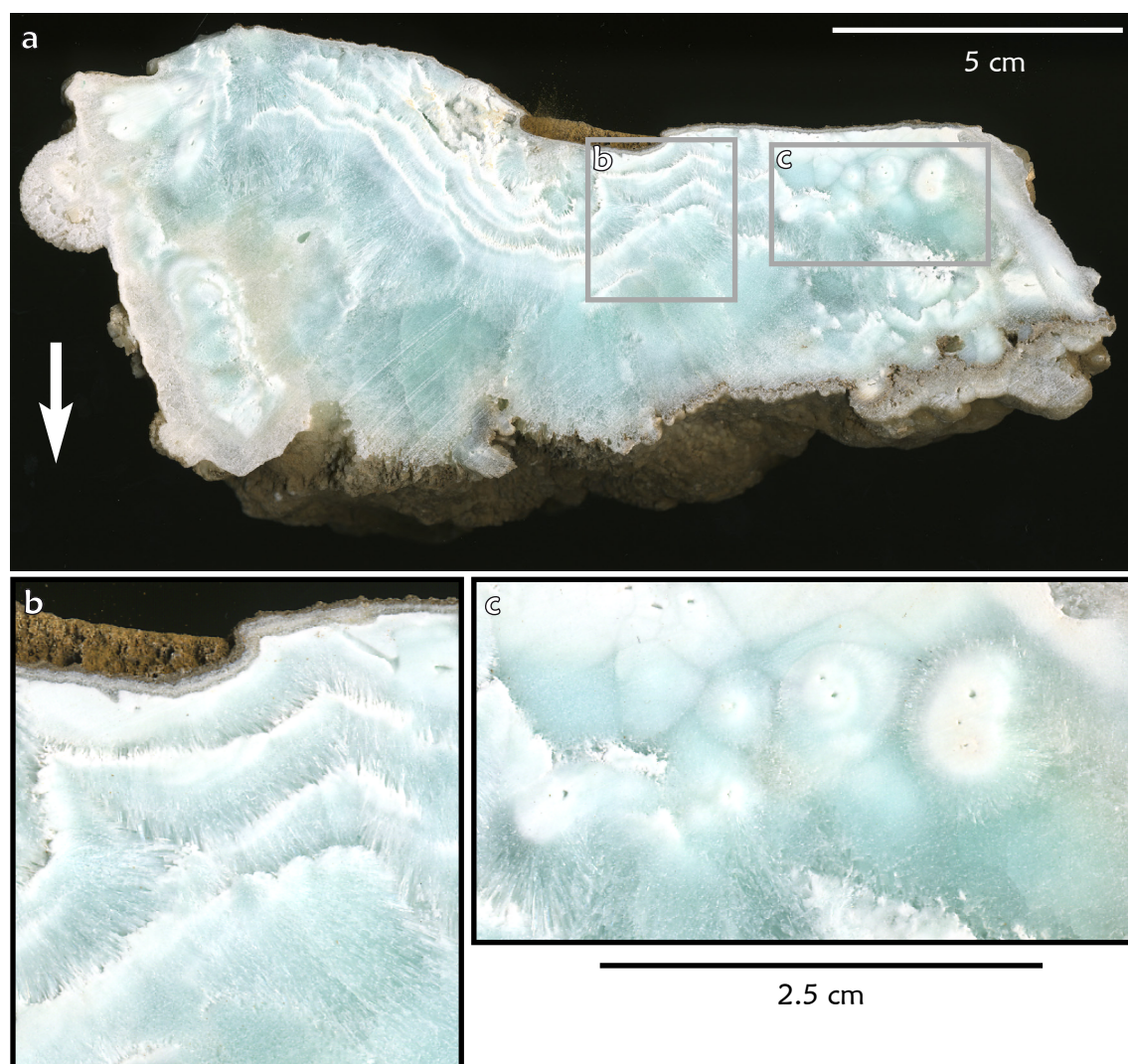


Figura 5.10. a) Espeleotema del techo de la Cueva de Basajaún Etxea. Presenta un color verdoso con bandas y parches blancos. La flecha indica la dirección de crecimiento. b) Detalle de las bandas blancas entre las bandas de abanicos de aragonito. c) Detalle de los parches en los que se puede observar la porosidad correspondiente a los canales de flujo del agua.

en las que el proceso no es completo, y en lugar de micrita encontramos una textura intermedia de microsparita, el color cambia de verde brillante a turquesa mate. En los espeleotemas de color, las partes micritizadas pueden verse a simple vista y diferenciarse fácilmente de las partes no micritizadas, ya que la micrita es blanca (Fig. 5.10). En el caso de los espeleotemas blancos, las zonas micritizadas pueden distinguirse por su color mate y aspecto pulverulento, contrastando con el brillo y transparencia de los minerales originales no micritizados.

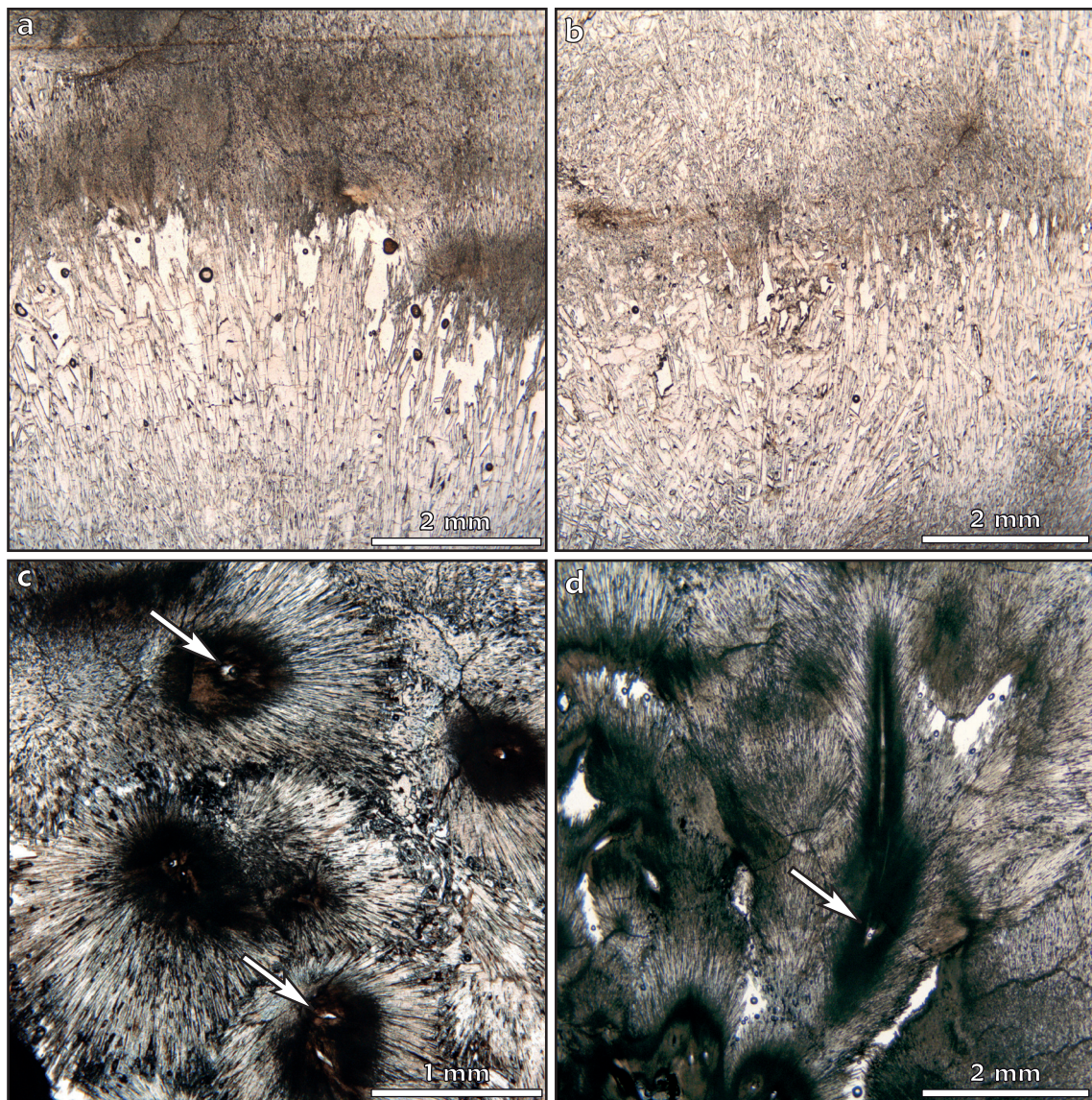


Figura 5.11. a) Microfotografía con nícoles paralelos de una de las bandas blancas de la muestra de la figura 5.10. Se puede ver cómo las puntas de cristales de aragonito de la banda inferior están afectadas por el proceso de micritización de la banda superior y que da lugar al material pulverulento. b) Aspecto de otra de las bandas blancas. En este caso la micritización está menos desarrollada que en el ejemplo anterior y tiene menos porosidad asociada. c) Corte transversal de pompones de aragonito. La micritización se produce desde el interior a partir de los canales de alimentación de agua (flechas). d) Corte longitudinal de los pompones aragoníticos. Se siguen observando estos canales (flecha).

La morfología de las zonas micritizadas está relacionada con la textura inicial de los minerales y con la sección. En el caso de las muestras formadas por abanicos de aragonito (Fig. 5.10) las zonas micritizadas se sitúan:

- a. En secciones paralelas al eje de crecimiento de los abanicos micritizados dando lugar a bandas (Fig. 5.10.a),
- b. En secciones perpendiculares a los mismos que dan lugar a parches diseminados (Fig. 5.10.b).

Las bandas micritizadas (Fig. 5.10.a, 5.11. a y c) afectan a la base de los abanicos de aragonito, y separan distintas bandas de cristales no micritizados. Dentro de la zona micritizada es posible diferenciar la disposición original de los abanicos. En el contacto entre los cristales limpios de una banda y los micritizados de la siguiente aparece una orla de poros de tamaños comprendidos entre 0.2 y 1 mm. Las secciones perpendiculares a los abanicos de aragonito (Fig. 5.10.b) (Fig. 5.11. b y d) muestran que la micritización se localiza en el núcleo del abanico y que está relacionada con uno o varios canales centrales.

5.4.2. TRANSFORMACIÓN ARAGONITO-CALCITA

Al igual que ocurre en la Cueva de Castañar, la transformación del aragonito en calcita no se distingue fácilmente a simple vista, sin embargo el gran tamaño de los cristales que forman los abanicos en los espeleotemas de Basajaún Etxea permite diferenciar en ocasiones el proceso.

El resultado final del proceso de inversión es el mismo que el descrito en la Cueva de Castañar (ver apartado 5.2.3 de este capítulo), la formación de mosaicos de calcita con o sin relictos de aragonito en su interior.

Algunos de los espeleotemas de esta cueva tienen parches de calcita aislados y alineados asociados a zonas completamente invertidas (Fig. 5.12.a). En la figura 5.12.b vemos que estos cristales de calcita aislados contienen gran cantidad de relictos de aragonito, sin embargo según nos vamos acercando a las zonas en las que los cristales de calcita son más numerosos los relictos van disminuyendo hasta desaparecer casi por completo (Fig. 5.12.c). La figura 5.12.d muestra un ejemplo de inversión total con preservación de la textura original del aragonito.

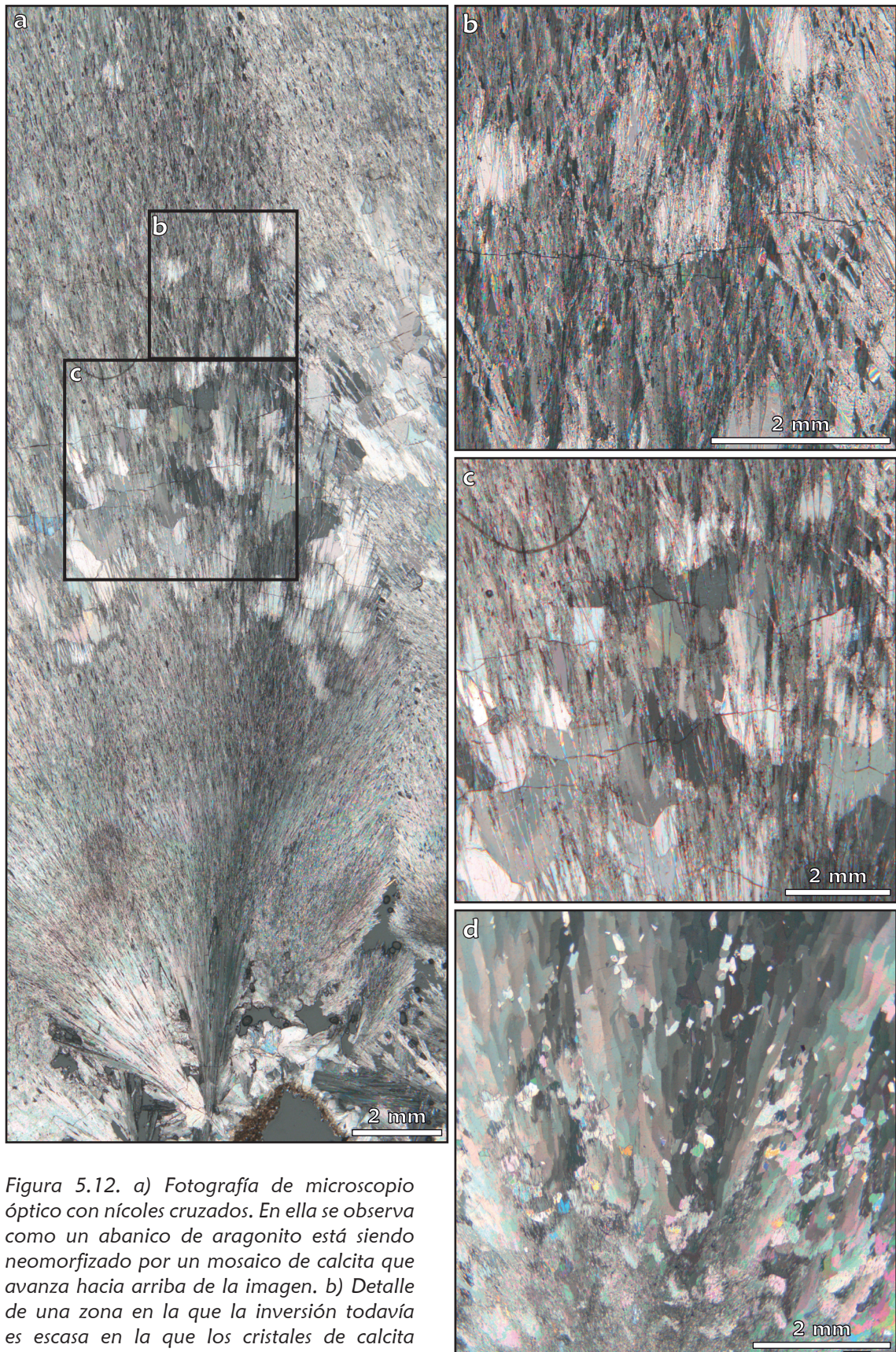


Figura 5.12. a) Fotografía de microscopio óptico con nícoles cruzados. En ella se observa como un abanico de aragonito está siendo neomorfizado por un mosaico de calcita que avanza hacia arriba de la imagen. b) Detalle de una zona en la que la inversión todavía es escasa en la que los cristales de calcita están aislados y presentan gran cantidad de relictos. c) Zona en la que la transformación del aragonito en calcita es mucho mayor. En este caso los cristales de calcita forman un mosaico y los relictos son mucho más escasos. d) Ejemplo de un abanico completamente invertido en el que la calcita ha heredado la morfología inicial del aragonito y tiene extinción ondulante.

Sin embargo otro mecanismo de inversión que se ha observado en Basajaún Etxea pero no en Castañar es el que muestran las figuras 5.13.a y b. En este caso se ve un monocristal de cemento de calcita que cierra un gran poro desarrollado en el aragonito. En el contacto entre la calcita y el aragonito (Fig. 5.13.b) existe una franja de unas 40 μm en la que se puede distinguir como la calcita está empezando a neomorfizar al aragonito.

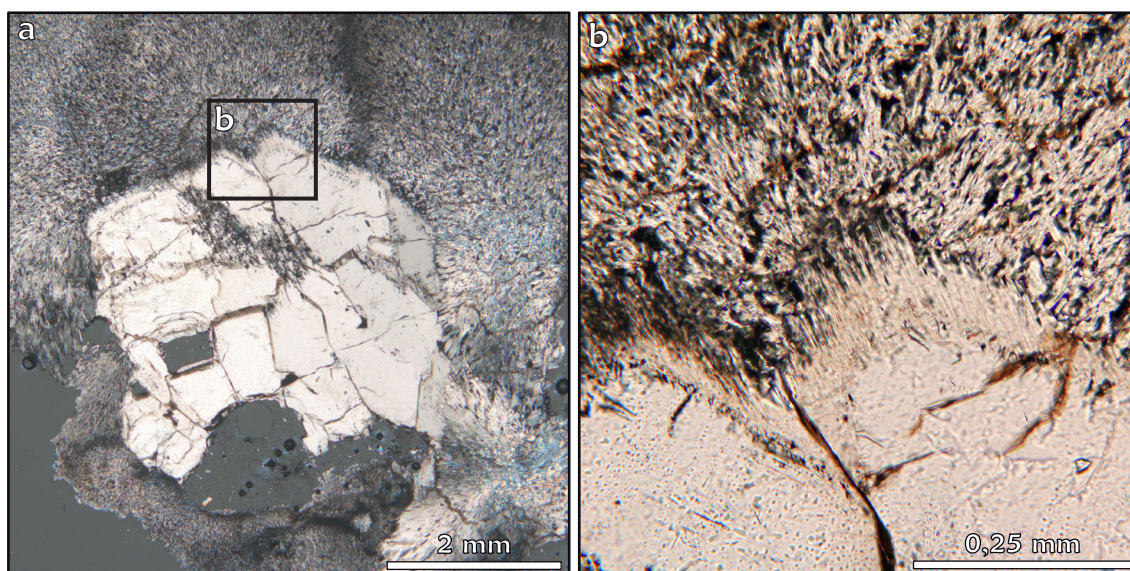


Figura 5.13. a) Gran cristal de calcita creciendo en la porosidad formada por disolución de un espeleotema de aragonito. b) Detalle del contacto entre el cristal de calcita y los de aragonito. Se observa un halo alrededor de la calcita en la que el aragonito está siendo neomorfizado.

5.4.3. GEOQUÍMICA ELEMENTAL

Dado que los espeleotemas de esta cueva presentan distintos colores, los análisis geoquímicos mediante SIMS se han llevado a cabo con objeto de determinar los elementos que producen estos colores y su distribución en los espeleotemas. Asimismo se han analizado las zonas que presentan distintos colores dentro del mismo espeleotema.

Inicialmente se planteó analizar aquellos elementos que suelen dar colores verdes y rosas a los minerales, como Cu, Mn, Co, Fe o Ni (White, 1997). Por ello se hicieron algunos análisis preliminares y se comprobó que Co, el Fe o el Ni no estaban presentes en los espeleotemas.

Finalmente los elementos analizados han sido Mg, Sr, Cu y Mn. No se ha analizado el contenido en Ca dado que como se obtuvo en los resultados preliminares, sus variaciones son mínimas y además no es un elemento cromóforo.

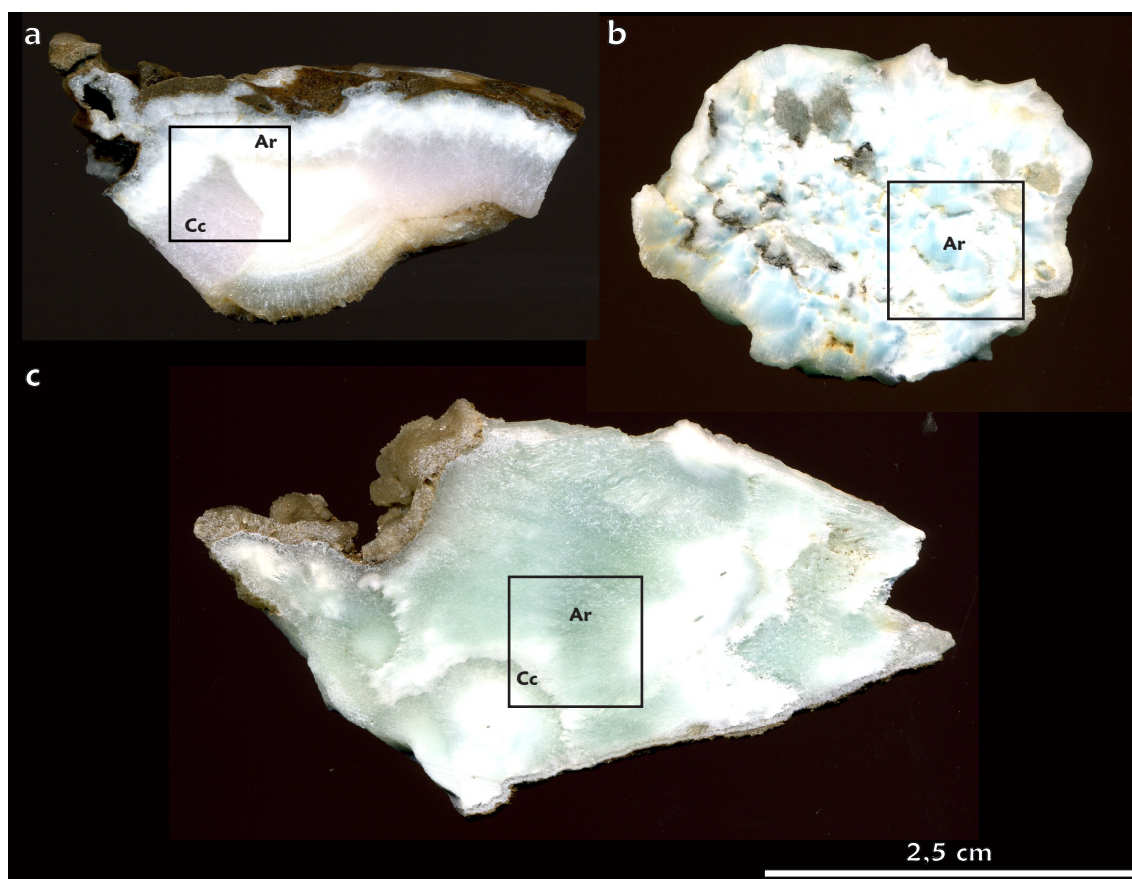
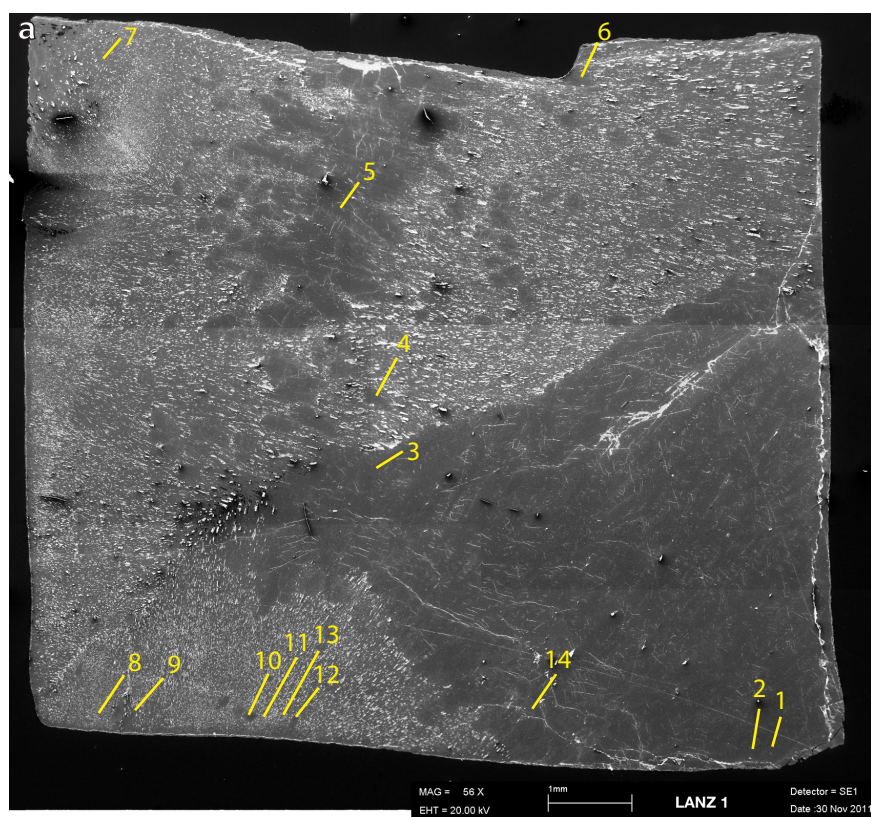


Figura 5.14. Muestras de espeleotemas de colores utilizadas para el estudio mediante SIMS de la cueva de Basajaún Etxea. Los cuadros indican las zonas que se seleccionaron para análisis. a) Muestra rosa (LANZ-1) formada por calcita y aragonito. b) Muestra turquesa (LANZ-40) formada por aragonito microcristalino. c) Muestra verde (LANZ-44) compuesta por aragonito de diversas texturas y calcita.

Se seleccionaron tres muestras atendiendo a su color, una rosa, una verde y una turquesa (Fig. 5.14). Dentro de cada muestra se realizaron análisis en las distintas texturas y mineralogías, mostrando especial atención a las zonas de transición.

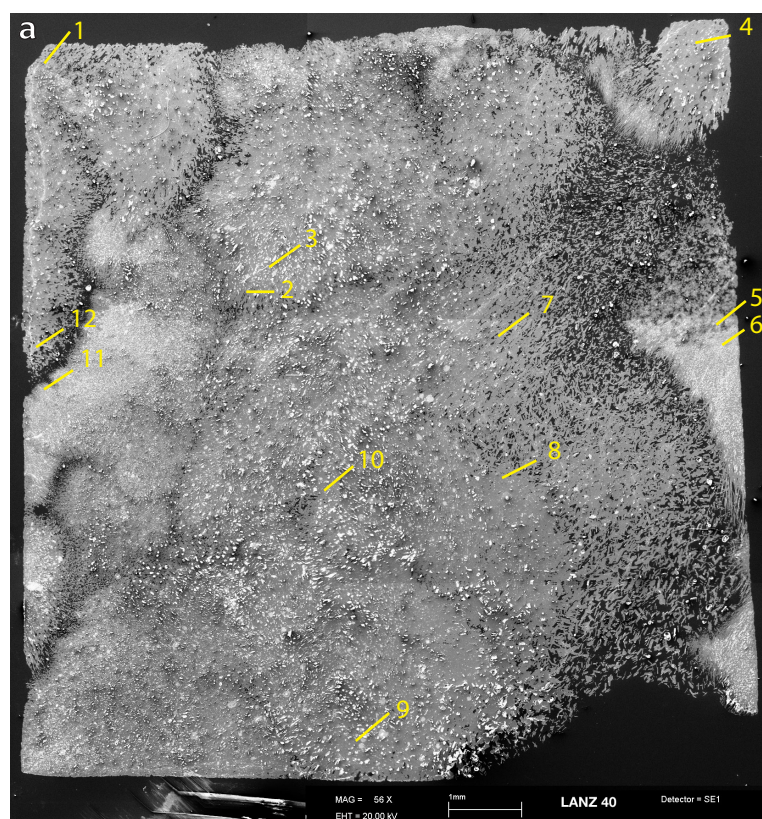
La muestra rosa (Fig. 5.14.a) presenta dos texturas, una homogénea que está formada por calcita, y otra micrítica de aragonito (Fig. 5.15). Se analizaron 14 puntos. Los puntos correspondientes al aragonito micrítico (6, 7, 8, 9, 11 y 13) dan valores bajos de Mg y altos de Sr, al contrario que en la calcita (1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 y 14). En cuanto al contenido en Mn en el aragonito presenta valores próximos a 0 ppm y la calcita de entre 75 y 441,6 ppm. La concentración de Cu se comporta de manera parecida al Mn, siendo como máximo de 7,9 ppm en el aragonito y de entre 231,4 y 289,0 ppm en la calcita.

La muestra turquesa (Fig. 5.14.b) es aragonito 100% y tiene una textura en parches de microesparita y micrita. Se analizaron 12 puntos (Fig. 5.16.a) en las dos texturas. Los análisis revelaron que el contenido en Mn es muy bajo. En cuanto



Punto	Mg	Mn	Cu	Sr
	ppm			
1	4294,7	135,9	234,5	41,4
2	4302,2	154,7	242,9	41,2
3	4156,0	210,1	231,4	44,0
4	4420,6	97,7	257,9	53,2
5	4393,4	75,0	257,0	41,7
6	19,2	0,7	7,9	608,5
7	16,0	0,7	5,1	455,4
8	21,7	2,2	7,2	525,9
9	20,9	2,8	7,6	534,8
10	4036,3	441,6	231,4	43,3
11	17,2	1,5	6,5	566,0
12	5213,9	357,1	289,0	40,3
13	14,9	1,0	5,5	481,9
14	4300,6	134,0	242,5	48,0

Figura 5.15. Muestra rosa (LANZ-1). a) Aspecto de la muestra en SEM. Se pueden distinguir las texturas de la calcita (lisa) y el aragonito (rugoso). Las zonas lisas de calcita en muestra de mano presentan un color rosa, mientras que el aragonito es blanco. En amarillo están señalados los puntos de análisis. b) Tabla que recoge los resultados obtenidos en cada punto. Los sombreados en gris corresponden al aragonito y los blancos a la calcita.



b

Punto	Mg	Cu	Sr
	ppm		
1	36,3	313,8	311,1
2	31,5	252,1	280,6
3	37,4	299,4	296,0
4	24,0	253,9	308,5
5	56,3	386,9	324,4
6	45,8	375,0	326,5
7	30,7	245,3	302,3
8	27,7	234,6	274,0
9	28,7	270,7	312,1
10	29,9	276,3	292,8
11	56,8	306,8	324,5
12	36,9	250,8	283,3

Figura 5.16. Muestra turquesa (LANZ-40). a) Aspecto de la muestra en SEM. Toda la muestra está formada por aragonito microcristalino. Las distintas texturas se deben al diferente tamaño de los cristales. En amarillo están señalados los puntos de análisis. b) Tabla que recoge los resultados obtenidos en cada punto. Los sombreados en gris corresponden a los puntos con textura micrítica y los blancos a los que presentan textura microesparítica.

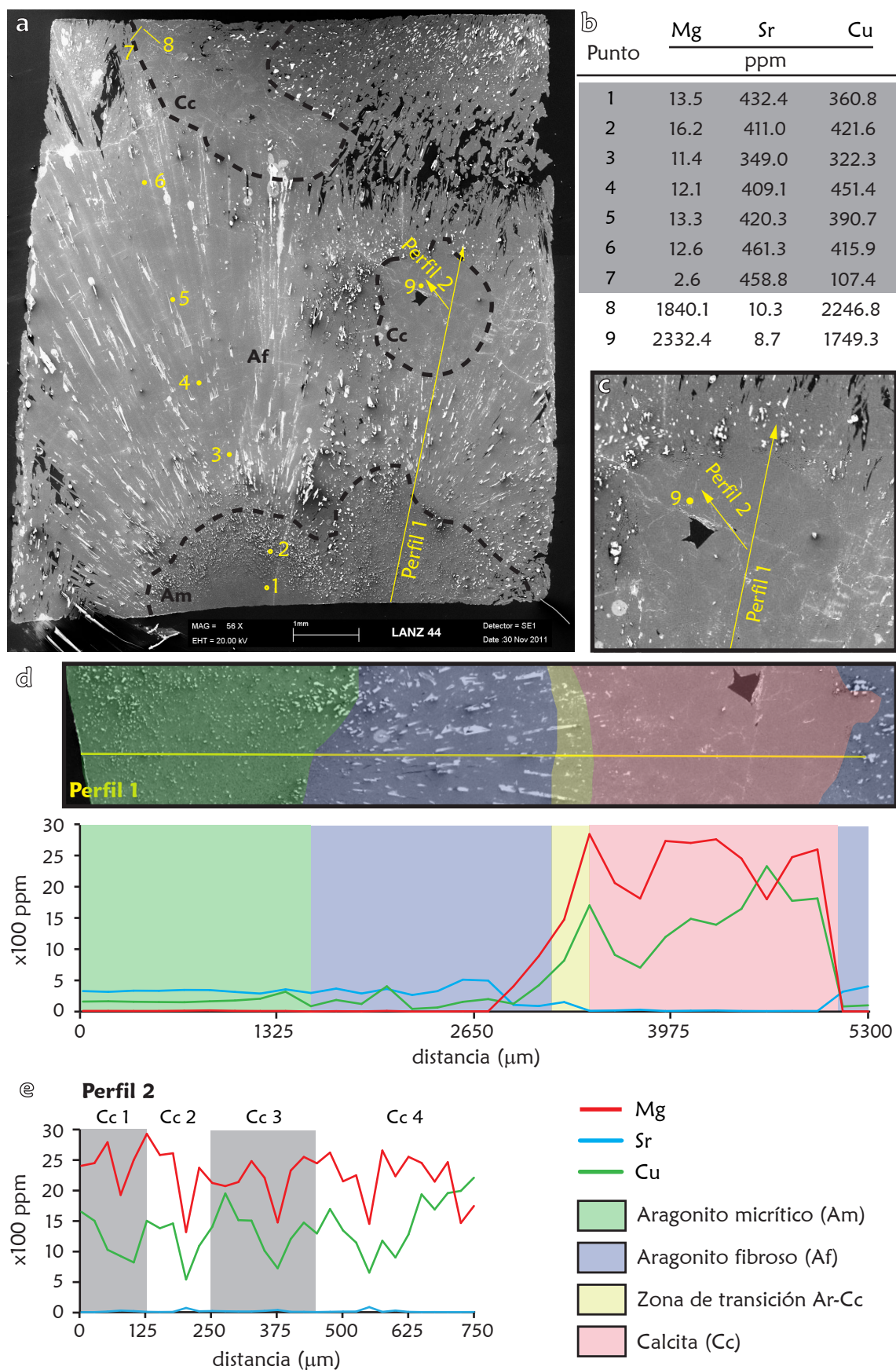


Figura 5.17. Muestra verde (LANZ-44). a) Aspecto de la muestra en SEM. Se han diferenciado las distintas texturas mediante línea discontinua (ver leyenda). En amarillo aparecen los puntos y perfiles analizados. b) Tabla que recoge los resultados obtenidos en los puntos analizados. Los valores

al resto de elementos se observa un mayor contenido en Mg y Cu en las texturas formadas por cristales más pequeños, pero las variaciones no son significativas, estando las concentraciones de Mg entre 24,0 y 56,8 ppm, las de Cu entre 234,6 y 386,9 ppm y las de Sr entre 274,0 y 326,5 ppm (Fig. 5.16.c).

La muestra verde está formada por aragonito micrítico y fibroso y calcita *equant* (Fig 5.17.a). Dada esta mayor complejidad textural se realizó un examen más exhaustivo (Fig. 5.14.c). Se hicieron 9 análisis puntuales en las diferentes texturas y mineralogías (Fig. 5.17.a y b). Una vez comprobada la variación se procedió a hacer dos perfiles, el primero con una resolución de 200 μm atraviesa las dos texturas del aragonito (micrítica y fibrosa) y la calcita. El segundo perfil atraviesa cuatro cristales de calcita con una resolución de 25 μm .

El perfil 1 (Fig. 5.17.b) muestra que en el aragonito tiene valores de Mg próximos a 0. El primer tramo del perfil corresponde a la micrita de aragonito (Am), y es bastante homogéneo, con valores de Sr entre 315 y 350 ppm y de Cu de entre 150 y 177 ppm. Al pasar al aragonito fibroso (Af) los valores de Sr se mantienen en el mismo rango, y se observan variaciones puntuales en el Cu, llegando hasta las 363 ppm. En la zona de transición las concentraciones de Mg y Cu comienzan a aumentar mientras que las de Sr disminuyen. En la calcita (Cc) las concentraciones de Sr se aproximan a 0 y se observa una correlación positiva entre el Mg y el Cu. Los valores de Cu son hasta 50 veces mayores que en el aragonito. El tramo final corresponde a la continuación del abanico de aragonito fibroso del segundo tramo, y las concentraciones de los tres elementos son similares a las del tramo anterior.

El perfil 2 (Fig. 5.17.c y d) analiza cuatro cristales de calcita. La correlación positiva entre el Mg y el Cu es significativa, y además se puede observar que el Sr se comporta al contrario que estos dos elementos y que ambos elementos muestran un patrón de repetición cíclico. Otro dato a tener en cuenta es que dentro de un mismo cristal puede haber diferencias de hasta 1000 ppm en la concentración de Mg o Cu.

sombreados en gris corresponden al aragonito y los blancos a la calcita. c) Detalle del perfil 2. d) Aspecto del perfil 1 en SEM y gráfica de valores obtenidos. Los colores corresponden a las diferentes texturas y mineralogías (ver leyenda). e) Gráfico de contenidos a lo largo del perfil 2. Está dividido en 4 zonas (Cc1-Cc4) que corresponden a 4 cristales de calcita diferentes.

5.4.4. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

El estudio geoquímico isotópico se ha llevado a cabo en espeleotemas de color rosa y verde. Los resultados se presentan en el gráfico de la figura 5.18.

Los valores isotópicos del espeleotema rosa muestran valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$, de tal manera que, mientras que los valores en los espeleotemas verdes varían de -6,29 a -1,74‰, en el espeleotema rosa el valor es de entre 3,14 y 5,84‰. Los valores de oxígeno son negativos en todas las muestras, sin embargo son ligeramente más pesados en la rosa, siendo de entre -2,30 y -2,85‰, y en las verdes entre -3,92 y -5,24‰.

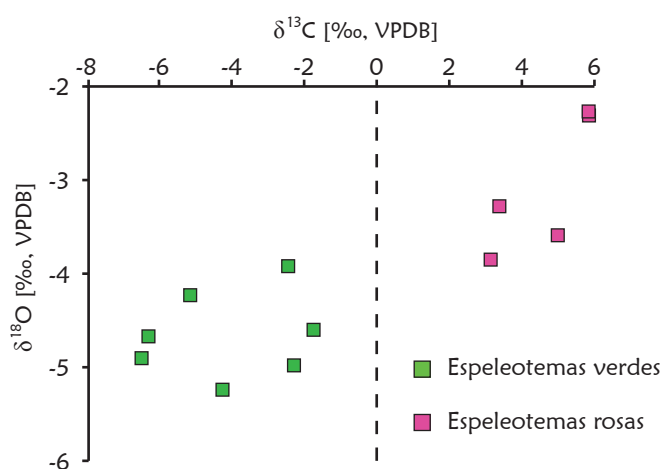


Figura 5.18. Valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de los espeleotemas de Basajaún Etxea. Se han dividido por colores sin tener en cuenta la mineralogía.

5.5. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

5.5.1. ESPELEOTEMAS ORIGINALES

Los espeleotemas de las Cuevas de Castañar y Basajaún Etxea son de composición aragonítica y calcítica en su mayoría. Estos dos minerales presentan diferentes texturas que permiten distinguirlos entre sí. El aragonito tiene una textura de cristales fibrosos que normalmente se disponen formando abanicos, mientras que la calcita aparece formando mosaicos de cristales euhedrales.

La composición geoquímica de estos minerales está muy cerca de las composiciones estequiométricas ideales. Tanto en el caso de la Cueva de Castañar como en el de la Cueva de Basajaún Etxea, el aragonito presenta enriquecimiento en Sr y la calcita en Mg aunque nunca llega a ser HMC. Los valores de Mg y Sr encontrados en el aragonito y la calcita son los esperados mostrando en ambos minerales una correlación negativa. Esta relación inversa entre ambas variables muestra un patrón dependiente del tamaño (radio) del ión. Así, el Sr y el Ba (mayores que el Ca) se correlacionan positivamente entre sí, mientras que son inversos con el Mg (menor que el Ca) (Roberts *et al.*, 1998).

Los resultados isotópicos indican que en los espeleotemas primarios el aragonito está enriquecido en los isótopos pesados con respecto a la calcita. Teóricamente, entre el aragonito y la calcita existe fraccionamiento isotópico debido a las diferencias en las frecuencias de vibración de los iones carbonato, causadas por la diferencia estructural de ambos minerales. Tarutani *et al.* (1969) demostraron que cuando precipitan aragonito y calcita inorgánicamente, el aragonito se enriquece en el isótopo pesado del oxígeno un 0.6‰ más que la calcita debido a su mayor energía vibracional. En el caso del $\delta^{13}\text{C}$, el enriquecimiento inicial está más relacionado con las condiciones de formación de este mineral (Frisia *et al.*, 2002).

La mayor parte de los espeleotemas de la Cueva de Basajaún Etxea (colores verdes) son coherentes con los valores normales de aguas de goteo a partir de aguas meteóricas (Hoefs, 2009), mientras que los espeleotemas rosas muestran valores mucho más pesados como se ha indicado anteriormente. Para poder explicar estos valores anómalos hay que considerar varios aspectos referentes a: (i) la posición de los espeleotemas rosas en el interior de la cueva de Basajaún Etxea, (ii) a las particularidades geológicas del enclave de la cueva y (iii) el momento de formación de dichos espeleotemas.

En lo referente a la posición de los espeleotemas rosas, los tres se sitúan en la pared este de la galería sur más occidental. Por tanto, la distribución espacial limitada de estos espeleotemas rosas está indicando que su desarrollo se vio condicionado por determinados controles que se dieron exclusivamente en la pared sur de dicha galería. Además de su peculiaridad en cuanto a su disposición espacial localizada, presenta otro rasgo distintivo y anómalo respecto al resto de espeleotemas de la cueva; estos espeleotemas presentan valores positivos de $\delta^{13}\text{C}$ y enriquecimiento en Mn.

Aunque existen diversos factores que pueden dar lugar a una señal más pesada de $\delta^{13}\text{C}$ en los espeleotemas de hasta 10‰ (p.e. reducción en la tasa de goteo, reducción en el crecimiento y cambios en la producción vegetal asociadas a aridez (Turner, 1982; Miller, 2008)), estos procesos rara vez llegan a generar una señal positiva como la medida en los espeleotemas rosas de la Cueva de Basajaún Etxea.

Estos valores tan pesados son solo equiparables con los valores obtenidos a partir del estudio de carbonatos criogénicos en cuevas (que no presentan las morfologías de Basajaún Etxea) y cuyos valores son debidos al efecto cinético de congelación (*kinetic effect, kinetic freezing*) (Clark y Lauriol, 1992). Los carbonatos criogénicos de la Cueva de Lóurs (Quebec, Canadá) muestran valores de $\delta^{13}\text{C}$ de entre 5,8 y 11,9‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre -11,3 y -3,7‰ (Lacelle *et al.*, 2009). Estos autores indican que estos valores se encuentran entre los más altos descritos en la literatura. Es interesante destacar que aunque los espeleotemas rosas estudiados no presentan la morfología típica de carbonatos criogénicos, la datación de este espeleotema rosa indica una edad de 23 ka, coincidente con el último máximo glacial.

Estos tres hechos; la limitación de su formación a un área restringida de la cueva, su elevado contenido en Mn, y su anómalo enriquecimiento en isótopos de C, parecen indicar que dichos espeleotemas rosas se formaron a favor de fluidos más ricos en Mn que debieron circular a través de discontinuidades de la roca caja. Estos fluidos pudieron enriquecerse en metales al atravesar los extensos afloramientos de ofitas asociadas al Keuper situadas a 500 m hacia el SO y 1 km hacia el ONO de la cueva (a través de las fallas y fracturas que la rodean). Procesos similares de incorporación de Mn a sistemas kársticos (aunque en diferentes tipos de espeleotemas) han sido descritos en la Cueva de Lazalday (Zarate-Álava) por Yusta *et al.* (2009a, 2009b). En este caso los autores discuten y atribuyen el origen del Mn a los nódulos de siderita y calizas parcialmente reemplazadas que afloran en las proximidades de dicha cueva.

5.5.2. ESPELEOTEMAS MICRITIZADOS

Los procesos de micritización de la Cueva de Castañar están ampliamente discutidos en los dos artículos científicos incluidos en el apartado 5.2. de este capítulo, por ello, en la presente interpretación y discusión solo se tratará la micritización de Basajaún Etxea.

Como ya hemos indicado previamente, la micritización es un proceso que clásicamente se ha atribuido a microorganismos (Alexanderson, 1972; Reid y Macintyre, 1998; Perry, 1999), en el caso de los espeleotemas estudiados en la Cueva de Basajaún Etxea no se han encontrado indicios de actividad biológica, por lo tanto se ha relacionado con procesos tempranos de disolución.

En cuevas estos procesos de disolución normalmente se explican como paradas en el crecimiento cristalino (hiatos) durante las que la humedad del ambiente se condensa sobre los espeleotemas. La condensación de aire cálido y húmedo en las superficies frías crea una película de agua en equilibrio con la presión parcial de CO₂ de la atmósfera de la cueva. Esta película provoca su disolución debido a su naturaleza ácida (Sánchez-Moral *et al.*, 1999). Este proceso sucede sobre las superficies y la capa micrítica resultante reproduce la morfología del espeleotema, siendo posible, si existen sucesivas capas, reconstruir el modo de crecimiento del espeleotema.

En el caso de los espeleotemas de la Cueva de Basajaún Etxea parece que el proceso de micritización no solo se produce sobre las superficies, como sucedía en la Cueva de Castañar, sino también en el interior y por lo tanto no podría ser debida solamente a condensación sobre la superficie. La posición de las zonas micritizadas está siempre relacionada con discontinuidades. En la figura 5.10. se puede ver claramente como la micritización avanza entre dos bandas de abanicos de aragonito, si esta micritización hubiera ocurrido sobre la superficie del espeleotema después de la formación de la banda de aragonito inferior, este aragonito se vería afectado por el proceso, y sobre él habría seguido creciendo la siguiente banda. Sin embargo, como se puede observar, afecta a la base de la segunda banda de abanicos de aragonito y al núcleo de los que aparecen cortados perpendicularmente. Esto se podría explicar debido a una entrada de aguas subsaturadas posterior a la formación del espeleotema, que fluiría a través de estas discontinuidades micritizando el espeleotema desde el interior.

5.5.3. TRANSFORMACIÓN ARAGONITO-CALCITA

Cuando en un espeleotema se produce la transformación de aragonito a calcita, quedan una serie de características texturales y geoquímicas que permiten reconocer el proceso.

En la Cueva de Castañar de Ibor, el proceso de inversión está muy extendido. Normalmente las muestras que presentan este proceso lo hacen de forma masiva, sin embargo, en la Cueva de Basajaún Etxea es un proceso mucho menos común y los espeleotemas que lo presentan solo lo están parcialmente.

Las características texturales pueden ser de diferente tipo. El rasgo más reconocible es la existencia de relictos de aragonito dentro de los cristales de calcita. Estos relictos pueden preservar características texturales y/o mineralógicas. La presencia de relictos que conservan su textura inicial dentro de una fase posterior es un rasgo común del neomorfismo (Mazzullo, 1980).

De forma general, para que la calcita precipite, no es suficiente con que la disolución del aragonito haya saturado el fluido respecto a la calcita, es necesaria una superficie estable sobre la que precipitar, si esta superficie no existe, la saturación del fluido deberá aumentar a la vez que aumenta la energía libre interfacial entre el cristal y el fluido (Carlson, 1983). En el caso de la calcita, lo ideal es que crezca sobre núcleos de calcita, sin embargo, ya que la energía de activación es prácticamente igual en el aragonito y en la calcita, se conocen casos de nucleación de calcita sobre aragonito directamente (Bathurst, 1976). Otro rasgo de la transformación aragonito-calcita es la presencia de cristales de calcita con morfologías propias del aragonito, es decir, abanicos de cristales fibrosos con extinción ondulante. En este caso no suelen quedar restos de la mineralogía original y la textura es la única manera de saber si el proceso ha ocurrido.

La inversión se produce a microescala, una película de solución de entre 100 Å y 1 µm propicia la disolución del aragonito, pero mientras la calcita va precipitando, esta agua se va saturando localmente en aragonito dejando relictos sin disolver (Pingitore, 1976, Frisia *et al.*, 2002). El neomorfismo incompleto del aragonito por calcita da como resultado la preservación de relictos de cristales de aragonito como inclusiones sólidas y relictos de la microestructura como líneas de crecimiento originales entre los cristales de calcita neomórfica.

Los fluidos neomorfizantes circulan de forma diferente dependiendo de la morfología del espeleotema original. En el caso de los espeleotemas formados por fibras de aragonito no compactas el agua fluiría por el espeleotema por capilaridad o goteo, calcitizando los cristales de aragonito. En este caso, los cambios en la química de las aguas serían los causantes de los cambios en la mineralogía, como se ve en la figura 5.2.b y se podría explicar como un proceso de disolución-precipitación a escala microscópica.

En las muestras de Basajaún Etxea se ha podido observar que el proceso de inversión se da mediante islas de avance que van colaesciendo (Figs. 5.12 y 5.14). La gran porosidad inicial que presentan los abanicos de aragonito propicia que quede agua embebida entre ellos. A partir de este agua se daría la nucleación de pequeños cristales de calcita sobre su superficie sirviendo como núcleos para el crecimiento de cristales mayores de calcita. Este proceso favorece la inversión en los momentos en los que la saturación de las aguas varía entre subsaturadas en aragonito y saturadas en calcita (Maliva *et al.*, 2000; Frisia *et al.*, 2002).

En cuanto a la geoquímica isotópica de este proceso, los cristales de calcita con rasgos de inversión tienen unos valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ que indican mezcla de las señales isotópicas de los cristales neomórficos y los relictos. Cuanto mayor es el porcentaje de aragonito preservado, más parecida es la señal de estas calcitas neomórficas a la de la micrita aragonítica. Esto podría indicar que los aragonitos micritizados son los que se invierten preferentemente, y la inversión vendría propiciada por tanto por la disolución previa de los cristales, como ya expusieron Morse y Mackenzie (1990) y Maliva (1998). Estos autores describieron la disolución de aragonito y la precipitación simultánea de calcita a lo largo de soluciones acuosas que pueden tener asociada una zona de aragonito disuelto (micrita). Las muestras que solo conservan relictos texturales, es decir, aquellas formadas por 100% calcita, presentan una señal isotópica igual a la de las calcitas primarias, lo que vendría a corroborar la interpretación anterior.

5.5.4. EL COLOR EN LOS ESPELEOTEMAS DE LA CUEVA DE BASAJAÚN ETXEA

A medida que los espeleotemas crecen, éstos incorporan elementos traza en su estructura (p.e. Mg, Sr, Ba) y las relaciones entre ellos (ratios) dependen de las condiciones ambientales (p.e. temperatura y la tasa de aporte de agua a la cueva) en el momento de formación (Finch *et al.*, 2001; Zhou *et al.*, 2007).

Los primeros estudios sobre elementos traza en espeleotemas (p.e. James, 1997 y las referencias que cita) se centraron principalmente en la distribución de los distintos elementos traza en espeleotemas de colores diferentes (White, 1997 y referencias que cita, Verheyden, 2004). La calcita y el aragonito pueden ser de colores variados debido a la presencia de diversos cationes divalentes (p.e. Cu, Mn, Mg, Ni) que sustituyan al Ca en su estructura mineral (White 1997). El Cu puede sustituir al Ca en las redes de la calcita y en la del aragonito (White, 1997). La sustitución del Cu en el aragonito produce espeleotemas azules (Cabrol, 1997, White, 1997) y azules-verdosos (Eraso, 1977; Turner, 2002).

Un caso llamativo es el de los espeleotemas de Kartchner Caverns (Whetstone Mountain, Arizona, USA) que tienen colores rojos, naranjas y amarillos debido a diferentes factores como el contenido en ácidos húmicos y fúlvicos, iones metálicos y pigmentos inorgánicos (White, 1997). En el caso de los espeleotemas azules de las cuevas de New South Wales en Australia (Turner, 2002) el principal elemento responsable del color es el Cu con contribución secundaria de Cr y Ni. Estas cuevas se encuentran próximas a mineralizaciones de Cu. En las cuevas de Australia estudiadas por Turner (2002), la concentración de Cu en los espeleotemas azules es de 2520 ppm, mientras que en los espeleotemas blancos es inferior a 1 ppm. La sustitución del Ca por Ni en la calcita da lugar al color amarillo (White, 1997), esto es debido a que el menor radio iónico del Ni en comparación con el del Ca (Weast y Selby, 1967, Turner, 2002) provoca una distorsión en los sitios de sustitución Ni-Ca causando el cambio de color en los espeleotemas (Turner, 2002).

Los tres espeleotemas analizados de la Cueva de Basajaún Etxea presentan colores verdes y rosas. Todas ellas tienen valores de Cu superiores a 230 ppm. Cabrol (1978) demuestra que el color de determinadas helictitas en una cueva de Francia es debido a su contenido en Cu indicando que la concentración mínima necesaria para que los espeleotemas sean de color azul-verde es de entre 50 y 100 ppm. Cabría esperar entonces que las tres muestras fueran verdes, sin embargo, debido al contenido en Mn (75 - 441 ppm) una de ellas es rosa. White (1997) indica que el Mn en su forma de Mn^{2+} confiere el color rosa.

La muestra rosa está formada por aragonito micrítico blanco reemplazado por calcita rosa. El aragonito de la muestra no contiene ninguno de los cationes cromóforos, encontrándose ambos en la calcita. Esto indica que el aragonito originalmente era blanco y fue el proceso de neomorfismo el que dio el color a la muestra. Además, dado que esta muestra es la única en la que el Mn se encuentra en cantidades apreciables, se interpreta que el Mn es el catión responsable del color rosa. Además el efecto del Cu queda enmascarado por el Mn, incluso aunque su concentración sea mucho menor que la del Cu.

En el caso de las muestras verdes se observa que dependiendo del tamaño de los cristales (siempre de aragonito según los análisis de DRX) el color pasa de verde en los fibrosos a turquesa en la microesparita y a blanco en la micrita, sin embargo los contenidos en Cu de las tres texturas son parecidos, no habiendo cambios significativos que puedan explicar el cambio de color, por lo tanto es probable que se deba a una característica cristalográfica y de orientación más que del contenido en iones cromóforos.

La calcita neomórfica de la muestra verde tiene hasta 10 veces más Cu (2500 ppm) que el aragonito al que está reemplazando (Fig. 5.17), pues este catión entra más fácilmente en la estructura de la calcita que en la del aragonito.

El perfil 2 de la figura 5.17 analiza cuatro cristales de calcita neomórfica. En este perfil se da una cierta ciclicidad en las concentraciones de Mg y Cu, que además tienen una correlación positiva. Esta ciclicidad podría corresponder a bandas de crecimiento de los cristales que reflejan cambios en las composiciones del agua. Fairchild *et al.* (2001) analizan detalladamente mediante SIMS las variaciones de determinados elementos traza en espeleotemas como el Sr o el Na, permitiendo relacionar sus variaciones con variaciones en la tasa de crecimiento, y en el caso del P relacionándolo con cambios térmicos estacionales, siendo considerado como uno de los *proxies* más sensibles. El estudio en detalle de esta ciclicidad y sus controles queda fuera del objetivo de la presente Tesis Doctoral y se abordará en posteriores trabajos.

La edad de los espeleotemas Problemas asociados

6.1. INTRODUCCIÓN

El estudio cronológico es fundamental para entender los eventos pasados y para la comprensión de los procesos de espeleogénesis y las velocidades a las que estos ocurren (St Pierre *et al.*, 2009). La serie U/Th es un método analítico bien conocido para la datación (Frank *et al.*, 2000; Hellstrom, 2003; van Calsteren y Thomas, 2006). Este método de datación se basa en que los materiales carbonáticos cuaternarios y los espeleotemas presentan un desequilibrio en las concentraciones de U y de Th. Los iones radiactivos $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ comienzan con una relación de actividad de cero que con el tiempo se va acercando a la unidad por la desintegración del ^{234}U a ^{230}Th . Conociendo el valor de esta relación y las constantes de desintegración es posible calcular la edad de las muestras (Hellstrom, 2003).

Este método ha sido ampliamente utilizado en espeleotemas que, en combinación con los análisis isotópicos de ^{13}C y ^{18}O sirven para obtener curvas paleoclimáticas (Kaufman *et al.*, 1998, Fairchild, *et al.* 2006, Spölt *et al.* 2008).

Los isótopos del U y el Th, necesarios para las dataciones mediante U/Th están en equilibrio secular con la roca caja, que normalmente tiene varios millones de años. Sin embargo, en las aguas de percolación, están bastante alejados de este equilibrio debido al diferente comportamiento geoquímico de ambos isótopos. El Th es insoluble y por lo tanto la relación ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) en las aguas de goteo es cero, esta es una de las premisas básicas de esta técnica de datación. Por el

contrario, la concentración de uranio en las aguas de goteo está muy por encima del equilibrio debido a que el ^{234}U es muy soluble (Scholz y Hoffmann, 2008). Las concentraciones iniciales de ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) en el agua de goteo pueden ser muy variables dependiendo de la edad de la roca caja y del tiempo de residencia de las aguas en esta roca. Un tiempo de residencia largo tendrá como resultado una relación ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) alta, y al contrario, la percolación rápida y un tiempo de residencia corto de las aguas en la roca caja dará como resultado una relación ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) baja y próxima al equilibrio (Scholz y Hoffmann, 2008).

En algunas ocasiones los análisis de U/Th revelan edades anómalas en algunas bandas de los espeleotemas. Cuando esto ocurre estas edades no se utilizan para realizar cronoestratigrafía, y tampoco se suele explicar la causa de las anomalías. El origen de estas anomalías de edad es importante, ya que nos puede dar información sobre procesos de alteración de los espeleotemas, que pueden tener implicaciones paleoclimáticas (Muñoz-García *et al.* 2007). El criterio más importante para decidir si una edad es correcta o no es que deben seguir un orden estratigráfico lógico, siendo las edades más antiguas las que se encuentran en la base y las más modernas las que se encuentran hacia la punta (Kaufmann, 2003, Romanov, *et al.* 2008).

Las características básicas para que un espeleotema sea idóneo para la datación son, según Borsato *et al.* (2003) que contenga cantidades suficientes de U, que no esté contaminado por Th detrítico, y que se haya mantenido como un sistema cerrado en el que no haya habido ni removilización, ni entrada de U ni de sus productos de desintegración, especialmente ^{230}Th (Cherdyntsev 1971; Gascoyne *et al.* 1978; Ford y Williams 2007). Según Scholz y Hoffmann (2008) el incumplimiento de cualquiera de estos criterios junto con errores durante el análisis o la preparación de las muestras puede dar lugar a la obtención de edades anómalas.

En los casos estudiados se pueden descartar los errores durante la preparación y el análisis de las muestras, ya que siempre que hubo dudas con los resultados se repitió el análisis.

6.2. DATACIONES DE LOS ESPELEOTEMAS DE LA CUEVA DE CASTAÑAR

Debido a que la mayoría de las muestras presentan procesos diagenéticos, el objetivo de las dataciones no fue realizar estudios paleoclimáticos, sino conocer las velocidades de crecimiento e intentar comprender cómo de rápidos son los procesos que les afectan, especialmente el de transformación de aragonito en calcita, así como para saber a qué edades corresponde cada mineralogía. Por ello el muestreo se hizo en distintos tipos de espeleotemas y en distintas texturas indicativas de dichos procesos diagenéticos.

Se han datado 23 puntos en 10 espeleotemas (Fig. 6.1 y 6.2) de la Cueva de Castañar. De esas 10 muestras 2 son estalagmitas, 2 son borde de lago, 2 son frostwork y 4 son costras de aragonito con dolomita. Se han analizado muestras formadas por aragonito, calcita o dolomita 100%, y en los casos en los que el espeleotema ha sufrido transformación de aragonito a calcita la mineralogía es una mezcla en distintas proporciones de estos dos minerales. En la Tabla III están reflejados todos estos datos en detalle.

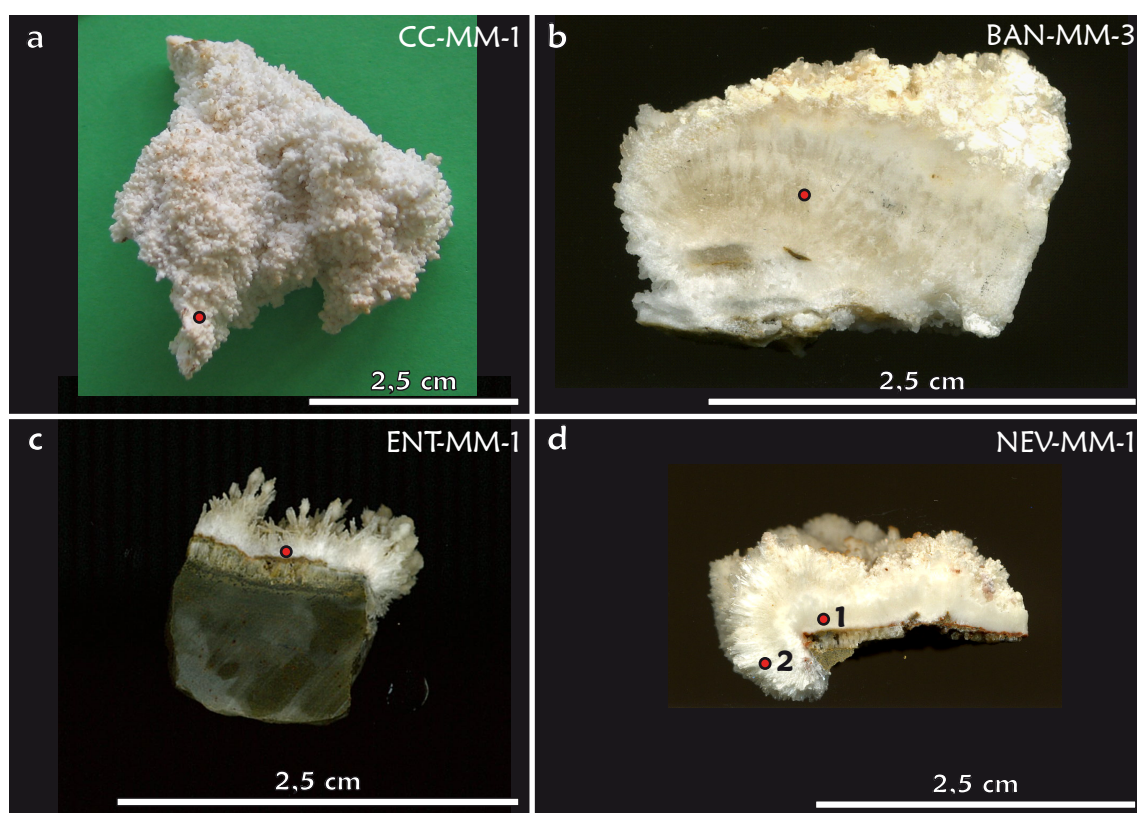


Figura 6.1. Muestras de la Cueva de Castañar. Los puntos rojos corresponden a los puntos de datación. a) Costra de aragonito. b) Costra de aragonito recubierta de moon-milk. La datación se ha realizado en el aragonito. c) Costra de aragonito sobre pizarras. d) Costra de aragonito recubierta de moon-milk. Los puntos corresponden a aragonito (1) y dolomita (2) del moon-milk.

Tabla III. Muestras analizadas siguiendo el proceso descrito en Hellstrom (2003). Los números entre paréntesis son fully propagated 95 % uncertainties teniendo en cuenta la reproducibilidad a largo plazo de los materiales estándar en polvo. Las relaciones ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) y ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) han sido determinadas utilizando un pico mixto 229Th–233U calibrado con una solución de uraninita Harwell (HU-1). La edad ha sido calculada asumiendo una actividad inicial del $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de $1,5 \pm 1,5$ utilizando la ecuación número 1 de Hellstrom (2006), aunque el efecto del ^{230}Th inicial es insignificante en este caso. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)i ha sido calculado utilizando la relación ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) y la edad corregida.

Tipo	Muestra	U (ng/g)	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	Edad (ka)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})\text{i}$	Mineralogía (%)		
									Ar	Cc	Dol
Costra	ENT-MM-1	2631	1,072 (08)	3,352 (11)	0,000243 (06)	4406,0	40,169 (0,4)	3,6351 (11)	100		
Estalagmita	COR-2.8	2487	1,000 (04)	2,791 (05)	0,001055 (03)	947,4	46,018 (0,2)	3,0395 (06)	100		
	COR-2.5	13526	0,982 (03)	2,676 (05)	0,000003 (01)	331457,8	47,310 (0,2)	2,9168 (05)	32	66	
Frostwork	COR-18.2	598	1,187 (06)	3,177 (08)	0,000053 (05)	22517,5	48,302 (0,3)	3,4955 (08)	100		
Estalagmita	COR-2.4	13951	1,065 (07)	2,838 (04)	0,000007 (01)	163774,0	48,485 (0,4)	3,1086 (05)	100		
	COR-2.3	9863	1,113 (05)	2,903 (06)	0,000002 (01)	526205,4	49,715 (0,3)	3,1905 (06)	46	53	
	COR-2.2	14014	1,041 (11)	2,716 (05)	0,000002 (03)	566773,2	49,782 (0,6)	2,9762 (06)	100		
Frostwork	JAR-2B	5283	1,014 (04)	2,523 (04)	0,000005 (00)	197750,7	52,890 (0,3)	2,7689 (05)	100		
Estalagmita	COR-2.6	8826	1,178 (06)	2,749 (05)	0,000008 (01)	146321,7	57,058 (0,4)	3,0564 (06)	33	66	
Lago	BLAMM 11.1	1199	1,010 (10)	2,003 (05)	0,000074 (03)	13658,1	71,290 (1,0)	2,2282 (06)	14	78	
Costra	NEV-MM-1.2	10043	1,202 (07)	2,311 (04)	0,000063 (02)	18953,6	73,752 (0,6)	2,6156 (05)			100
Costra	CCI-MM-1	88455	1,026 (07)	1,990 (03)	0,000018 (01)	58309,2	73,772 (0,7)	2,2198 (04)			100
Estalagmita	COR-2.1	5477	1,470 (05)	2,736 (07)	0,000042 (01)	34935,4	76,324 (0,8)	3,1557 (07)	46	53	

Tipo	Muestra	U (ng/g)	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	Edad (ka)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_i$	Mineralogía (%)		
									Ar	Cc	Dol
Lago	BLAMM-11.2	10281	1,037 (05)	1,934 (04)	0,000041 (02)	25392,1	77,743 (0,6)	2,1638 (05)	86	13	
Frostwork	COR-18.1	19812	2,006 (07)	2,218 (04)	0,000008 (01)	258091,8	180,057 (1,5)	3,0253 (08)	100		
Estalagmita	COR-2.7T	1408	2,928 (12)	3,036 (07)	0,001101 (40)	2659,4	195,351 (2,1)	4,5422 (18)	100		
Lago	BLA-MM 11.4	335	1,645 (12)	1,747 (05)	0,001488 (10)	1105,4	208,203 (4,3)	2,3474 (15)		90	
Lago	BLA-4.1	751	1,646 (08)	1,687 (07)	0,000140 (14)	11753,9	231,421 (4,2)	2,3245 (11)	70	30	
	BLA-4.2	422	1,650 (04)	1,668 (04)	0,000656 (13)	2515,3	241,677 (2,7)	2,3250 (07)		90	
Lago	BLAMM-11.3	252	1,684 (10)	1,696 (08)	0,010246 (70)	164,3	241,859 (5,7)	2,3820 (17)		90	
Costra	NEV-MM-1.1	11065	2,432 (11)	2,138 (05)	0,000143 (01)	16999,6	352,591 (8,3)	4,0923 (68)	100		
Costra	BAN-MM-3	6067	1,859 (08)	1,687 (04)	0,000018 (02)	105076,4	362,885 (10,3)	2,9228 (51)	100		
Estalagmita	LIB-6.1	12038	1,982 (11)	1,729 (03)	0,000004 (01)	514007,6	460,323 (23,0)	3,6791 (170)	64	35	

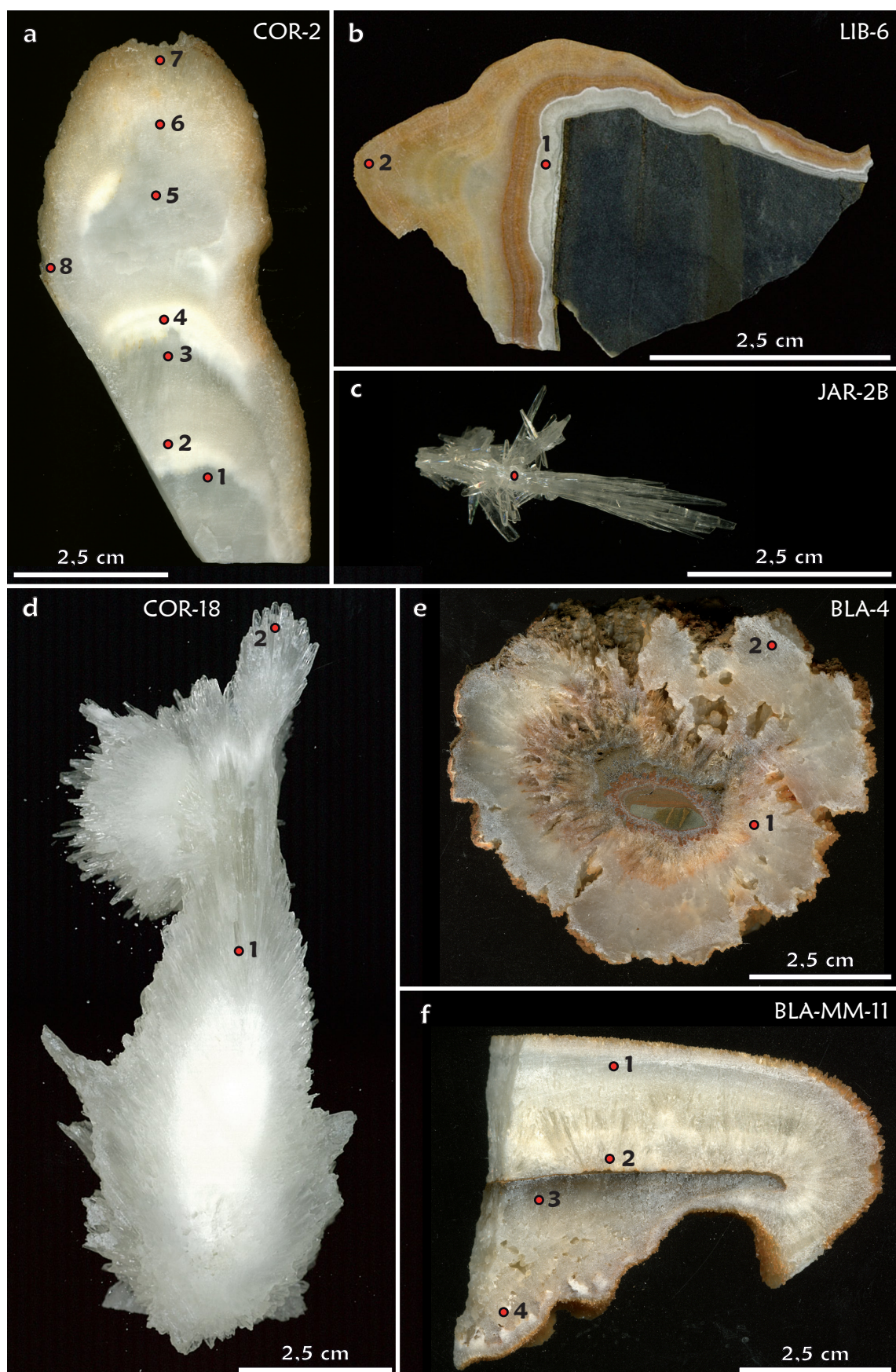


Figura 6.2. Muestras de la Cueva de Castañar. Los puntos rojos corresponden a los puntos de datación. a) Estalactita formada por aragonito y calcita neomórfica. b) Borde de lago. c) Frostwork de aragonito. d) Frostwork de aragonito (1) y calcita neomórfica con relictos (2). e) Muestra

La edad más antigua encontrada corresponde a la base de un borde de lago (LIB-6) compuesto por aragonito y calcita y que tiene una edad de 460 ka. La muestra más joven corresponde a una costra de aragonito de 40 ka.

También se ha podido observar que en la Sala Blanca las muestras tienen alrededor de 230 ka, en la Sala de los Corales el aragonito más reciente de distintas muestras tiene una edad de unos 48 ka. El aragonito de las costras, sin importar la sala, tiene una edad de unos 350 ka, y la dolomita, también de costras, tiene unos 73 ka.

A partir de este estudio se han reconocido dos anomalías. La primera de ellas se encuentra en la muestra COR-2 (Fig. 6.2.a). Esta muestra es una estalagmita en la que la edad más antigua está en el aragonito de la parte externa de la punta (195 ka) mientras que el interior y el aragonito de los flancos presentan edades de entre 50 y 40 ka.

La muestra en la que se ha encontrado la otra anomalía es BLA-4 (Fig. 6.2.e). En esta muestra se han hecho dos dataciones, una en la base y otra en el techo, siendo la edad de la base es más joven que la del techo. Estos puntos corresponden a una mezcla de aragonito y calcita (70/30) en la base y calcita 100% en el techo.

6.2.1. DISTRIBUCIÓN DE LAS EDADES EN EL CUATERNARIO

Se ha observado un agrupamiento por rangos de edades, de forma que se pueden hacer 5 rangos de edades:

- Alrededor de 50 ka. En este grupo la mineralogía de las muestras es principalmente aragonito, aunque también es posible encontrar calcita, pero siempre con presencia de aragonito.
- Alrededor de 75 ka. En este grupo encontramos las muestras de dolomita y algunas de las de aragonito y calcita.
- Alrededor de 200 ka hay tres dataciones, dos de ellas de aragonito 100% y una de calcita 100%.
- Alrededor de 240 ka todas las muestras datadas son de calcita 100%.
- El último grupo es el de las muestras mayores de 350 ka, todas ellas de aragonito 100% o aragonito y calcita.

correspondiente al borde de un lago formada por aragonito y calcita. f) Borde de lago formado por aragonito y calcita.

Normalmente, la presencia de calcita y aragonito en cuevas se ha relacionado con alternancia entre épocas húmedas en las que precipitaría calcita y épocas áridas (Frisia *et al.* 2002, McMillan *et al.* 2005, Wassenburg *et al.*, en prensa) en las que el aporte de agua es menor y por lo tanto la relación Mg/Ca de las aguas de goteo aumenta y favorece la precipitación de aragonito frente a calcita.

En el caso de las cuevas en las que la roca caja es dolomítica, el cambio en la mineralogía tiene un menor significado climático, ya que la relación Mg/Ca es siempre alta. Sin embargo, el aumento de la relación Mg/Ca por si sola no es suficiente para formar aragonito (Hill y Forti, 1997) y otra serie de factores como la evaporación, la desgasificación o tasa de goteo también deben tenerse en cuenta (Cabrol, 1978; Frisia *et al.*, 2002).

En la Cueva de Castañar ambos minerales se forman en estadios cálidos y al mismo tiempo. Es posible que durante los estadios fríos se formase permafrost y no hubiera ningún aporte de agua y por lo tanto no precipitara ningún mineral. Durante los estadios cálidos interglaciales el aporte de agua formaría aragonito principalmente, dadas las características de la roca caja, y la calcita se formaría prácticamente a la vez en los poros interpartícula del aragonito aprovechando el fluido remanente entre ellos, utilizándolos como soporte para después transformarlos.

En el caso de las calcitas primarias, es decir, las que no se formaron por reemplazamiento del aragonito, solo se formaron durante el estadio cálido 7, y corresponden a espeleotemas formados bajo lámina de agua. Esto podría indicar que durante este estadio el aporte de agua a la cueva fue mayor, llenando los lagos con aguas más diluidas de las que pudo precipitar esta calcita primaria.

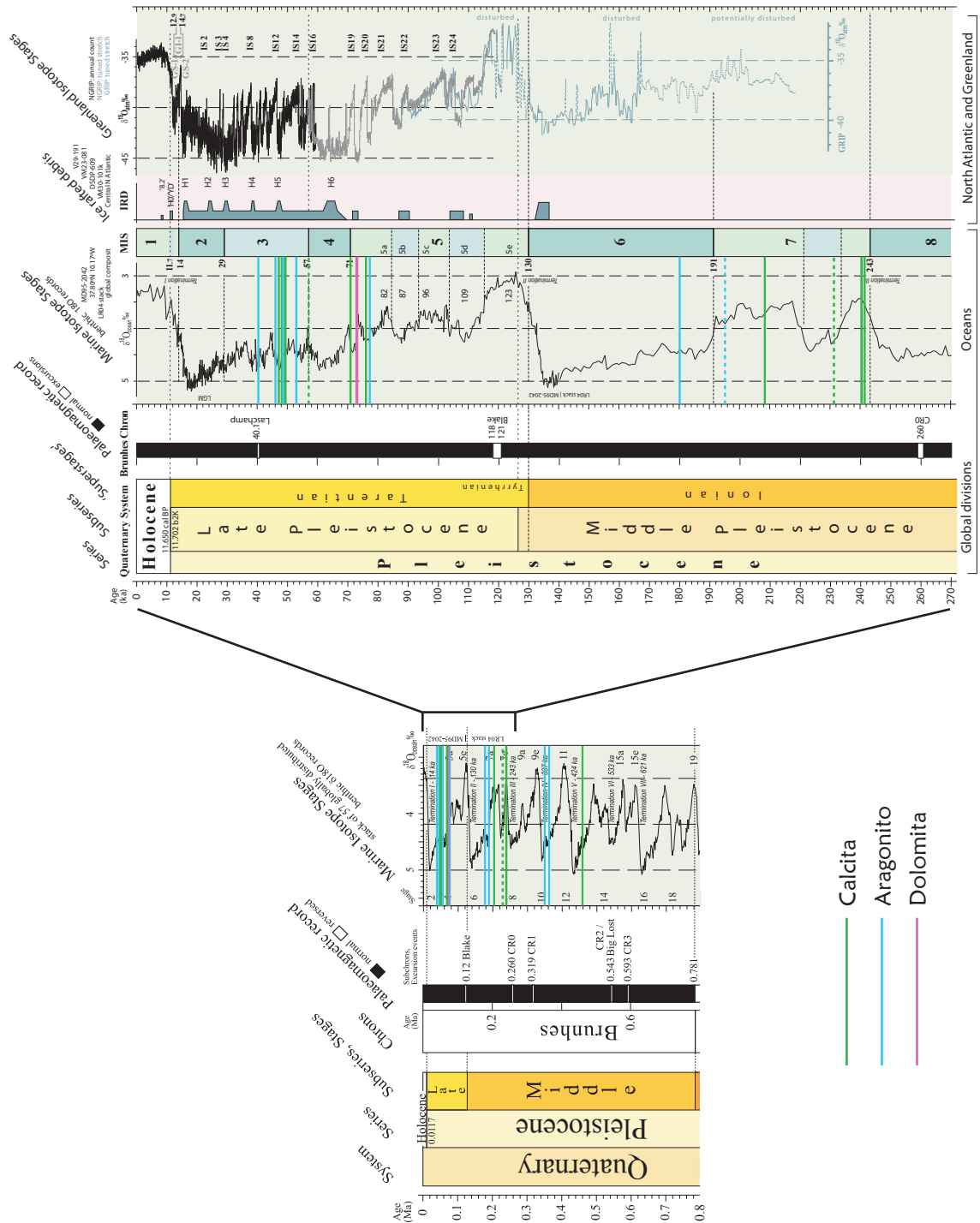


Figura 6.3. Tabla cronoestratigráfica del Pleistoceno Medio y Superior y el Holoceno. Los minerales formados en cada momento en la Cueva de Castañar se han representado mediante líneas de distintos colores (ver leyenda). A la derecha un detalle de 0 a 270.000 años, intervalo en el que se formaron la mayoría de los espeleotemas de la Cueva de Castañar. Modificado de IUGS (2010, 2011).

6.3. TASAS DE CRECIMIENTO Y TRANSFORMACIÓN DE LOS ESPELEOTEMAS

Para calcular las tasas de crecimiento de los espeleotemas se ha seleccionado la parte superior de la muestra BLA-MM-11 (Fig. 6.2.f). La selección de esta muestra ha obedecido a criterios texturales y mineralógicos precisos. En la Tabla I queda reflejada la información respecto a los puntos datados y en la figura 6.4 la situación de los mismos dentro de la muestra.

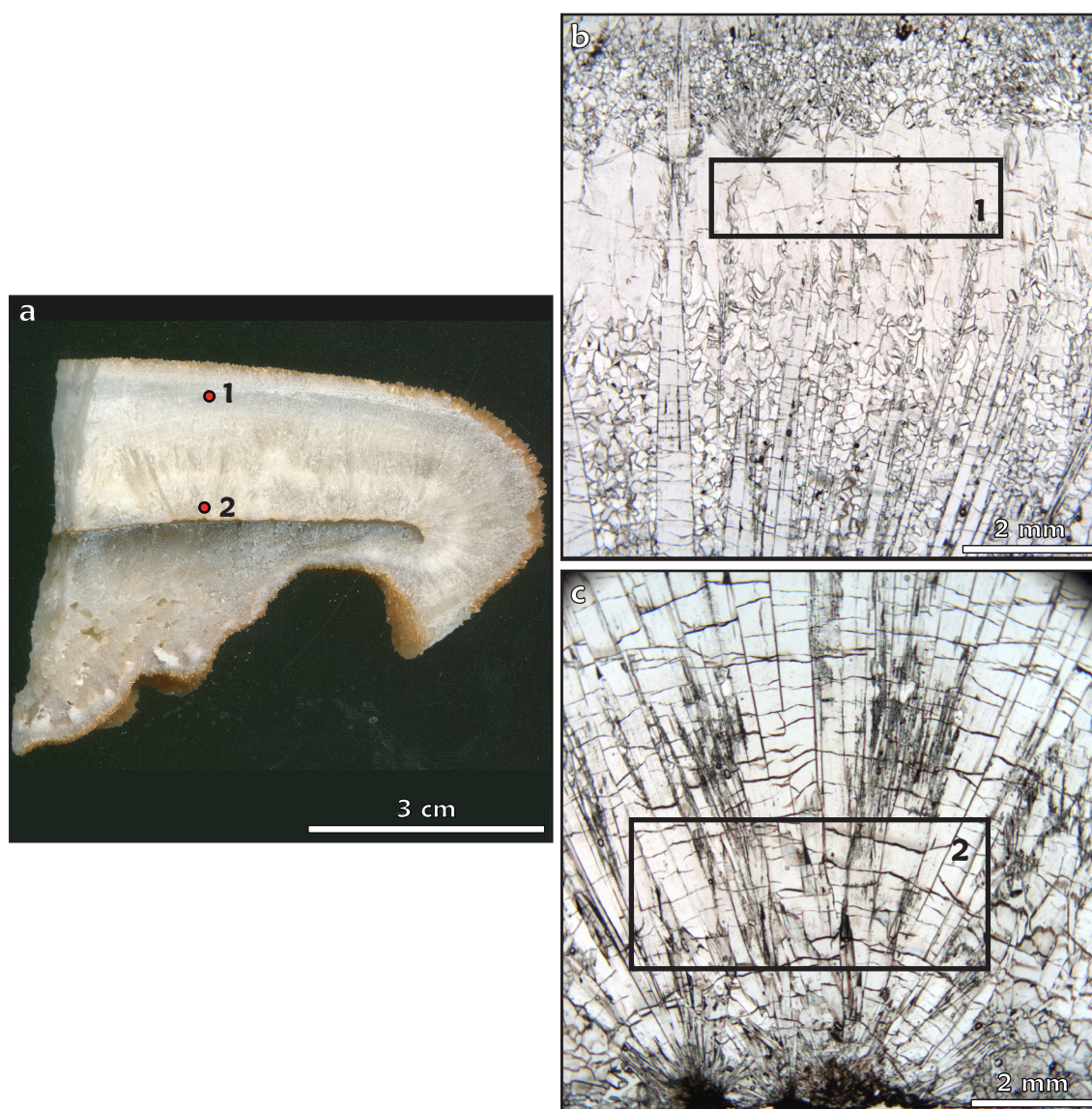


Figura 6.4. a) Aspecto en muestra de mano de la muestra BLA-MM-11. Los puntos corresponden a los puntos datados. b) Fotografía de lámina delgada del punto 1 que corresponde a una banda de calcita primaria. c) Aspecto bajo el microscopio óptico del punto 2. Se trata de grandes cristales de aragonito.

La muestra pertenece al borde de un lago activo. Mediante microscopía óptica se ha observado que la textura de la muestra es variada, existiendo zonas de aragonito fibroso y zonas con calcita *equant*. No se observan procesos de micritización o disolución que indiquen paradas en el crecimiento.

Gracias a las diferentes texturas se ha podido hacer una reconstrucción de las etapas de crecimiento del espeleotema. Estas etapas están representadas en la figura 6.5 y son las siguientes:

1. Abanicos de cristales de aragonito, de alrededor de 1 cm de largo, que incluyen algunas zonas micritizadas. Este aragonito es de precipitación primaria.
2. Mosaico de cristales *equant* de calcita de unos 0,1 mm, con relictos texturales y mineralógicos de aragonito. Se interpreta como un proceso de transformación del aragonito en calcita.
3. Calcita en empalizada de 1 mm de ancho. Esta calcita se interpreta como una fase de precipitación primaria.
4. Pequeños abanicos de aragonito que nuclean sobre la calcita en empalizada.
5. Mosaico de cristales *equant* de calcita de unos 0,1 mm, con relictos texturales y mineralógicos del aragonito de las fases 1 y 4.
6. Superficie actual del espeleotema formada por abanicos muy compactos de aragonito.

Los puntos en los que se realizaron las dataciones no corresponden a la misma mineralogía ni textura (Fig. 6.5). El punto más antiguo (2) (77.743 años) corresponde a cristales fibrosos de aragonito y el otro (1) (71.290 años) a un mosaico en empalizada de grandes cristales de calcita. Estas edades indican que pertenece al Pleistoceno superior, y que entre los dos puntos datados hay una diferencia de alrededor de 6.500 años. El resultado de la tasa de crecimiento calculada a partir de la muestra es de aproximadamente 0.025 mm/año.

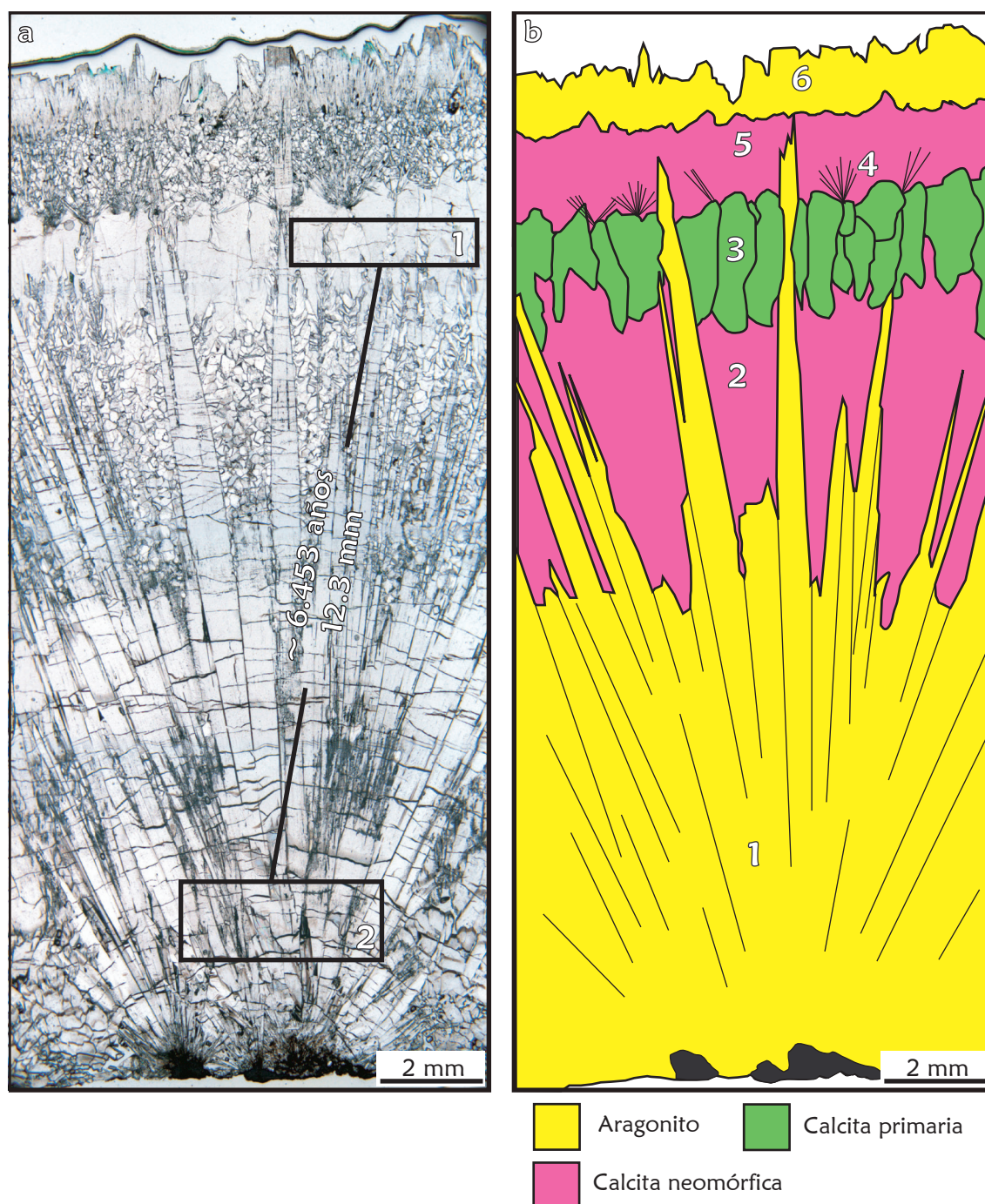


Figura 6.5. a) Microfotografía realizada a partir de la unión de 3 fotografías contiguas. Se han señalado los puntos de datación y el intervalo temporal y espacial entre ambos. Nícoles paralelos. b) Esquema a partir de la lámina delgada en la que se han diferenciado del 1 al 7 los distintos episodios de crecimiento, y en diferentes colores la mineralogía de cada etapa.

6.3.1. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN DE LAS TASAS DE CRECIMIENTO Y TRANSFORMACIÓN

La tasa de crecimiento calculada a partir del espeleotema BLA-MM-11 es de 0,025 mm/año. Musgrove *et al.* (2001) calcularon las tasas de crecimiento de las bandas de calcita en 3 espeleotemas, el crecimiento de estas bandas es de entre 0.001 y 0.100 mm/año. Muñoz-García (2007) calculó las tasas de crecimiento para 8 estalagmitas en la Cueva del Cobre quedando los resultados entre 0.005 y 0.137 mm/año. Tomando estos resultados como base general, los espeleotemas de la Cueva de Castañar tendrían una tasa de crecimiento dentro de lo normal aunque relativamente lentas. Esto se explica teniendo en cuenta que los 6.453 años no representan el crecimiento continuado del espeleotema, sino que en ellos también hay que contar con los procesos diagenéticos. De forma más precisa, en este tiempo estarían incluidos tanto la formación de grandes cristales de aragonito y su modificación como la posterior precipitación de la nueva fase de calcita primaria (Fig. 6.5).

Mediante la observación petrográfica se ha podido ver que aunque existen rasgos de micritización durante la etapa 1 (Fig. 6.5), esta micrita no representa una parada en el crecimiento ya que solo se observa entre los cristales y por tanto no representa una superficie de disolución. Por otro lado, es posible que durante la etapa 3 de inversión (Fig. 6.5), el crecimiento del espeleotema se ralentizase, ya que la calcita neomórfica ocupa el espacio que antes era del aragonito y no colabora en el crecimiento vertical del espeleotema. No se ha podido calcular la tasa de inversión, sin embargo Frisia *et al.* (2002) calcularon en Grotte de Clamouse (Francia) tasas de inversión parcial de 1.0 ka. Budd (1988) calculó que la inversión total en medios freáticos meteóricos se produce en un intervalo de 5 a 16 ka, y Morse y Mackenzie (1990) calcularon para mismo proceso en ambiente vadoso una tasa de 100 a 1000 ka. La formación de este espeleotema en el borde de un lago nos sitúa en un ambiente meteórico freático. Dado que entre la etapa 1 y la 3 (Fig. 6.5) transcurren alrededor de 6.500 años y que en este intervalo además se produce la inversión parcial de una zona que abarca la mitad de la longitud del abanico inicial de aragonito, es posible que las tasas de inversión de la Cueva de Castañar sean relativamente rápidas, cercanas a las de 1.0 ka de Frisia *et al.* (2002).

Al tratarse de una muestra perteneciente a un lago, estas tasas solo serían representativas para muestras de este tipo, que tienen un aporte continuo de agua, pero que tienen menos posibilidades de desgasificación que los espeleotemas formados por aguas de goteo.

6.4. DATACIONES ANÓMALAS

6.4.1. EL CASO DE COR-2

La muestra COR-2 es una estalagmita constituida por aragonito y calcita, con tres texturas diferentes. En primer lugar encontramos grandes cristales (2 cm) aciculares de aragonito que constituyen el borde del espeleotema y algunas zonas interiores (Fig. 6.6.a). En segundo lugar se observa un mosaico de grandes cristales de calcita (≈ 5 mm) con relictos de aragonito que se pueden continuar a lo largo de todo el espeleotema (Fig. 6.6.b). En las zonas de contacto entre las dos texturas anteriores es común encontrar zonas irregulares formadas por un material blanco y pulverulento que corresponde a micrita de composición aragonítica (Fig. 6.6.c).

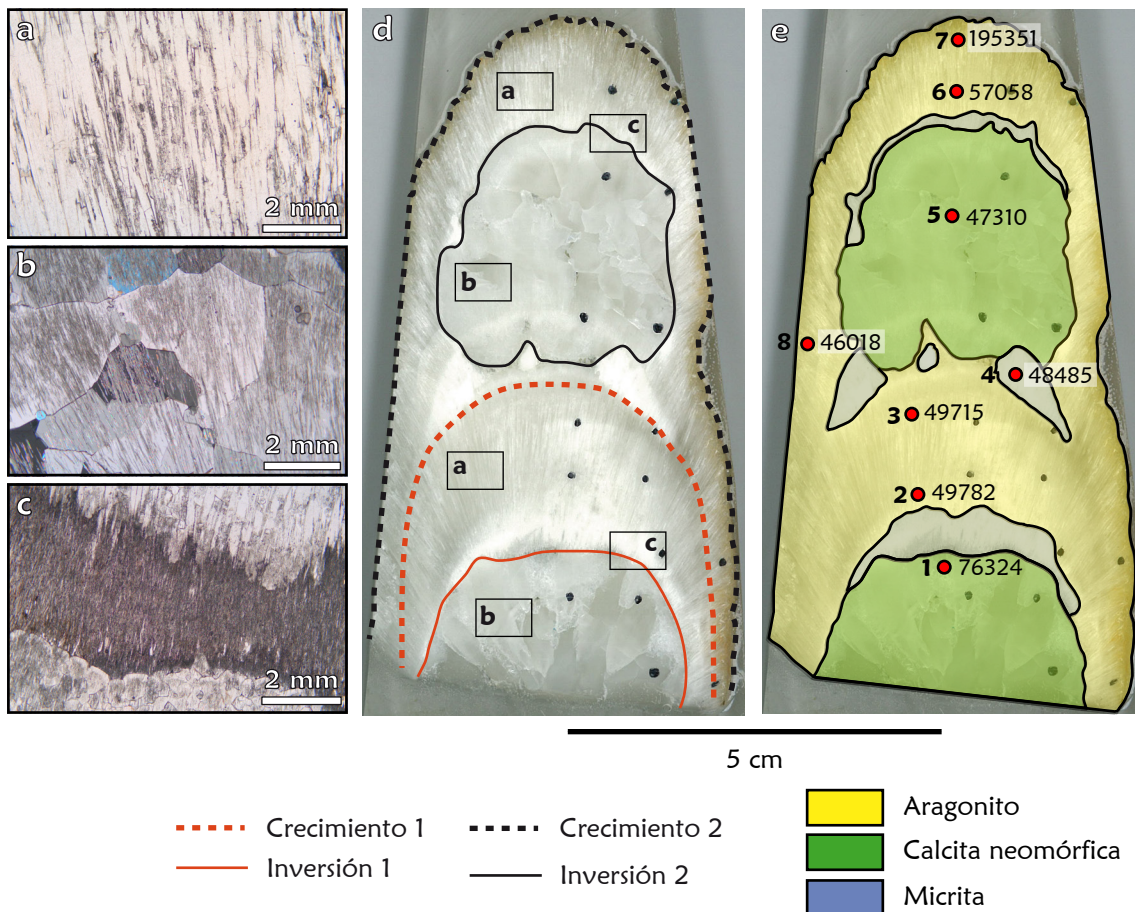


Figura 6.6. a) Microfotografía del aragonito del borde del espeleotema. Nícoles paralelos. b) Mosaico de calcita con relictos de aragonito. Nícoles cruzados. c) Micrita aragonítica. Nícoles paralelos. d) Muestra pulida y escaneada sobre la que se han señalado las distintas etapas de crecimiento e inversión (líneas) y las 3 diferentes texturas (recuadros). e) Muestra pulida y escaneada sobre la que se han señalado los puntos de datación y se han diferenciado en diferentes colores las distintas mineralogías y texturas.

Las observaciones petrográficas indican que la muestra ha sufrido varias etapas de crecimiento y transformación (Fig 6.6.d). Para determinar la duración del proceso de transformación de aragonito a calcita, se realizaron en primer lugar 7 dataciones a lo largo del eje central muestreando todos los tipos de texturas existentes (Fig. 6.6.e). Los resultados mostraron que el extremo del espeleotema (Fig 6.6.a) formado por aragonito, daba edades mucho mayores que la parte interna (Fig 6.6.b) formada por un mosaico de calcita con relictos de aragonito.

Estudiando las dos etapas de crecimiento por separado vemos que:

1. Los puntos de datación número 2 y 3 (Fig. 6.6.e), que están separados 1 cm y que corresponden al extremo del espeleotema en la etapa de crecimiento 1, tienen prácticamente la misma edad, unos 49 ka.
2. En la etapa de crecimiento 2 el aragonito del extremo también tiene dos dataciones (puntos 6 y 7), en este caso separadas por 6 mm con una diferencia de edad de 138 ka (57 y 195 ka). Este resultado nos llevó a pensar que probablemente las edades del extremo eran anómalas y se dató el punto 8.
3. El punto de datación número 8 corresponde al borde de aragonito pero en un flanco. Este punto dio una edad de 46 ka, más joven que las zonas invertidas pero dentro de un rango de edades esperables.

6.4.2. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN DE LA ANOMALÍA DE COR-2

La anomalía detectada en COR-2, en la que la edad anómala es mayor de lo esperado y no concuerda con las edades obtenidas a lo largo del espeleotema, se explica por enriquecimiento en el isótopo hijo, el ^{230}Th , o por lavado del padre, el ^{238}U .

El enriquecimiento en Th detrítico se da cuando hay entrada de aguas con Th en suspensión que queda entre los cristales que forman el espeleotema (Borsato *et al.*, 2003), así la cantidad de Th es mayor con respecto al U inicial y las edades son mayores. Por su parte, el lixiviado de U (*U-leaching*) se produce por la mayor solubilidad del U frente al Th. La presencia de agua puede llevarse el U dejando el Th, provocando que la relación U/Th disminuya y por lo tanto la edad sea mayor.

En el caso de la muestra COR-2 el mecanismo más probable ha sido el lixiviado del U ya que no se han encontrado trazas de detríticos. El hecho de que el lixiviado solo se de en el extremo del espeleotema tiene sentido en este tipo de muestras, ya que es donde recibe el goteo. La edad correspondiente a la zona más externa

del extremo (punto 7) muestra una mayor anomalía que la interna (punto 6) puesto que está más expuesta al goteo. Otro ejemplo interesante de lixiviado del U es el descrito por Dabous *et al.* (2000) en la Cueva Wadi Sannur de Egipto. En este caso reconocen dos momentos de lixiviado en diferentes estalagmitas, que dan edades anómalas. Estos autores han relacionado estas anomalías asociadas al *U-leaching* con momentos de mayor pluviosidad ya conocidos en el desierto oriental de Egipto.

6.4.3. EL CASO DE BLA-4

La muestra BLA-4 corresponde al borde de un lago. En el interior encontramos un núcleo de roca caja sobre el que crece el espeleotema. Macroscópicamente se distinguen dos zonas que bajo el microscopio corresponden a dos texturas diferentes (Fig. 6.7). La textura de la zona externa es la que constituye la mayoría de la muestra y está formada por un mosaico de cristales de calcita con morfología de plumas, que no presentan ni relictos de aragonito, ni texturas heredadas (Fig. 6.6.a), por ello se ha considerado primaria.

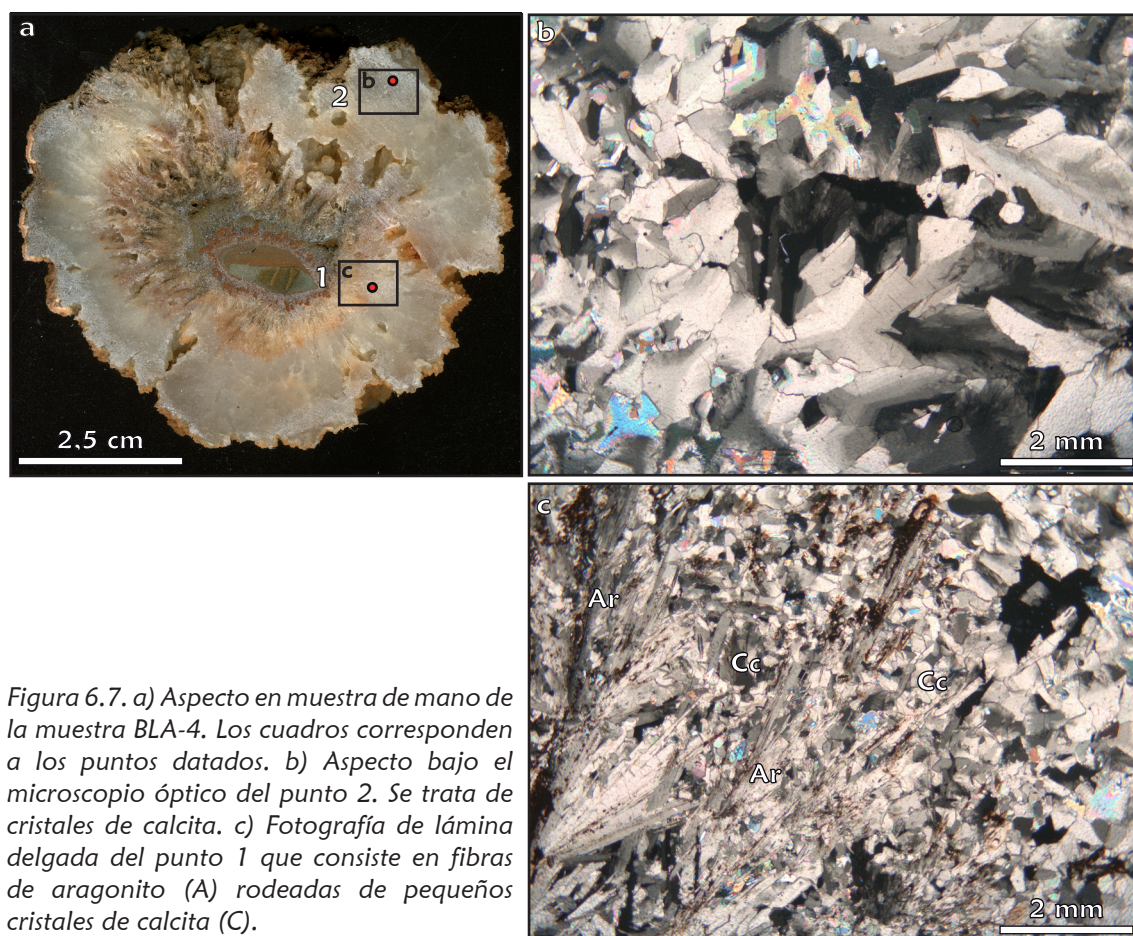


Figura 6.7. a) Aspecto en muestra de mano de la muestra BLA-4. Los cuadros corresponden a los puntos datados. b) Aspecto bajo el microscopio óptico del punto 2. Se trata de cristales de calcita. c) Fotografía de lámina delgada del punto 1 que consiste en fibras de aragonito (A) rodeadas de pequeños cristales de calcita (C).

La zona más interna que rodea el núcleo de roca caja está constituida por una mezcla de abanicos de aragonito de unos 2 mm de largo y un mosaico equant de pequeños cristales (0,25 mm) de calcita (Fig. 6.7.c).

La historia petrológica y diagenética más probable para esta muestra es que primero creciese sobre el sustrato una capa de aragonito. Posteriormente crecería una fase de calcita (Fig. 6.7.b) que además sería la responsable de la inversión posterior de la parte aragonítica interior dando lugar a la textura mixta que encontramos en la actualidad (Fig. 6.7.c).

En esta muestra se hicieron dos dataciones, la primera en la parte interior, cerca del núcleo de roca caja y corresponde a la zona de mezcla de aragonito y la calcita. La segunda está en la zona más externa, donde la mineralogía es calcita 100%. Los resultados obtenidos indican que la zona interior tiene unos 231 ka mientras que la exterior es más antigua y tiene unos 241 ka.

6.4.4. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN DE LA ANOMALÍA DE BLA-4

Los procesos diagenéticos como disolución-reprecipitación y recristalización son causantes de la alteración de la edad inicial, dando edades más jóvenes ya que introducen U en el sistema (Muñoz-García *et al.* 2007). Estos procesos tienen lugar cuando el agua percola por el interior de los espeleotemas a través de su porosidad causando disolución, y posteriormente precipitación de nuevos minerales en los poros (Frisia *et al.* 2000, 2002).

Este es el caso de la anomalía encontrada en la muestra BLA-4 de la Cueva de Castañar, en la que el exterior es más antiguo que el interior (Fig. 6.7). El estudio petrográfico y de Difracción de Rayos X indican la coexistencia de aragonito y calcita en una proporción de 70/30 en la parte basal del espeleotema, que es el que contienen la edad anómala. La precipitación de esta calcita en la porosidad entre las fibras de aragonito sería la responsable de la introducción de U en el sistema y, por lo tanto, es la que provoca la edad anómala de 231 ka. Sin embargo, dado que aún existe aragonito inicial no se puede decir que esa edad corresponda únicamente a la calcita, sino que sería la resultante de las relaciones de U/Th de la nueva calcita junto con las que originalmente tenía el aragonito, ya que este todavía queda conservado. Por lo tanto, se puede decir que la edad de la parte interior no corresponde con la edad inicial de formación, pero tampoco corresponde a la del momento de la inversión.

6.5. SÍNTESIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS DATACIONES

Las dataciones de las muestras de la Cueva de Castañar de Ibor se llevaron a cabo para poder estimar las velocidades de crecimiento de los espeleotemas y el tiempo necesario para que los procesos diagenéticos que les afectan tengan lugar.

De los resultados obtenidos se desprende que tanto la calcita como el aragonito se formaron en estadios cálidos interglaciales. Esto puede significar que durante los estadios fríos no había aporte de agua, y por lo tanto tampoco precipitación de espeleotemas. Durante los periodos interglaciales, el aporte de agua formaría principalmente aragonito y, en menor medida, calcita debido a las características de la roca caja, y posteriormente este sería transformado en calcita a partir de los fluidos embebidos entre las fibras del aragonito.

La tasa de crecimiento calculada a partir del espeleotema BLA-MM-11 ha sido de 0,025 mm/año. Comparando esta tasa de crecimiento las calculadas por Musgrove *et al.* (2001) y Muñoz-García (2007) y tomando estos resultados como ejemplo general, los espeleotemas de la Cueva de Castañar tendrían una tasa de crecimiento relativamente lenta. Dentro de los 6.453 años que están representados entre los dos puntos datados en el espeleotema, están incluidos tanto el crecimiento normal de los minerales como la posterior transformación del aragonito en calcita.

En la muestra COR-2 la anomalía detectada provoca que la edad sea mayor de lo esperado. Esta anomalía probablemente se ha producido por el lixiviado del U (*U-leaching*). El enriquecimiento en Th detrítico provocaría el mismo resultado, pero se ha descartado ya que no se han encontrado trazas de detríticos en toda la muestra. Este lixiviado solo afecta al extremo del espeleotema, en este caso una estalagmita, ya que es donde recibe el goteo.

La anomalía encontrada en la muestra BLA-4 provoca que la edad sea menor a la esperada. Esto se debe a una entrada de U en el sistema. El lavado del Th es improbable ya que es insoluble en agua. A partir del estudio petrológico de la muestra se han observado rasgos de neomorfismo en la zona en la que se encuentra la anomalía. Al no ser completa la transformación del aragonito en calcita, existe una coexistencia de ambos minerales en la misma zona, por lo tanto la edad obtenida, además de ser anómala, no represen ni la edad del aragonito inicial ni el de la calcita neomórfica, sino que se trata de una intermedia de las dos.

7

Conclusiones

7.1. CONCLUSIONES

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de formaciones de espeleotemas fundamentalmente aragoníticos y de los procesos diagenéticos que los afectan. Se han estudiado dos cuevas, la Cueva de Castañar (Cáceres) y la Cueva de Basajaún Etxea (Navarra).

La Cueva de Castañar se desarrolla en un tramo dolomítico perteneciente a la parte superior del Grupo Ibor (Ediacárico terminal) formado por una alternancia de pizarras, areniscas y grauvacas con intercalaciones de dolomías y magnesitas. La cueva se sitúa en el flanco NE del Anticlinal de Ibor (sector suroriental de la Zona Centroibérica). Es una cueva laberíntica subhorizontal que constituye un sistema kárstico colgado por encima del Río Ibor. Su temperatura media anual es de 17°C, la concentración media de CO₂ es de 3680 ppm y la humedad relativa está próxima al 100%. En general, los espeleotemas de la Cueva de Castañar se pueden agrupar en masivos y ramificados, coincidiendo además a grandes rasgos con la mineralogía, siendo los ramosos normalmente de aragonito, y los masivos de calcita. Presentan además muy diversas morfologías: frostwork, antoditas, helictitas, estalactitas, estalagmitas, columnas, banderas, coladas, coraloides, costras, gours, rafts y moonmilk.

La Cueva de Basajaún Etxea está situada en el Macizo de Alduides-Quinto Real (Dominio de Alduides-Mendibeltza), de edad paleozoica, situados en el Pirineo occidental. Se desarrolla en niveles de dolomías y magnesitas intercaladas entre

pizarras y areniscas de edad carbonífera. La Cueva de Basajaún Etxea es una cavidad subhorizontal. La temperatura en el interior es de unos 8°C, y se mantiene constante a lo largo del año, y tiene una humedad relativa del 99%. Una de las características más llamativas de esta cueva es la presencia de espeleotemas de color turquesa. Estos espeleotemas son sobre todo excéntricos, estalactitas, macarrones, estalagmitas y en menor medida columnas y coladas.

Ambas cuevas poseen características comunes; las dos contienen espeleotemas de aragonito y calcita y los procesos diagenéticos que las afectan son similares. Los mecanismos de formación de estos espeleotemas son variados, los más delicados como el frostwork o las antoditas se forman por capilaridad y evaporación, mientras que las más masivas se forman por goteo.

Por otra parte, debemos tener en cuenta que la precipitación de espeleotemas en cuevas puede ser considerado en sí mismo como un proceso de cementación en un megaporo. Los principales procesos diagenéticos encontrados en los espeleotemas tanto de la Cueva de Castañar como de la de Basajaún Etxea son micritización, inversión, disolución y dolomitización.

La micritización se distingue por la presencia de un material mate y pulverulento formado por cristales menores de 4 micras. Este material puede estar distribuido en bandas alternando con bandas de cristales sin alterar o diseminados en parches. La mineralogía de esta micrita puede ser aragonítica o calcítica dependiendo del mineral al que esté afectando. La micrita aragonítica tiene mayores contenidos de Sr que los cristales originales y valores isotópicos medios de $\delta^{13}\text{C}$ de -7,63‰, mientras que los aragonitos originales presentan unos valores de -8,66‰. Por su parte, las bandas de calcita micritizada muestra 1,2 veces más Mg que las bandas no micritizadas del mismo cristal. Los valores isotópicos no muestran variaciones significativas con respecto a la calcita inicial.

En cuevas estos procesos de micritización normalmente se explican como paradas en el crecimiento cristalino (hiatos) durante las que la humedad del ambiente se condensa sobre los espeleotemas. La condensación de aire cálido y húmedo en las superficies frías crea una película de agua que está en equilibrio con la presión parcial de CO_2 de la atmósfera de la cueva. Esta película provoca la disolución de los cristales debido a su naturaleza ácida. Este proceso por lo tanto ocurre sobre las superficies y la capa micrítica resultante reproduce la morfología del espeleotema. La micritización, entonces, es un estado inicial de la disolución.

En la Cueva de Castañar, al comienzo de la disolución las caras cristalinas se van descamando hasta que el cristal queda convertido en una masa de cristales de tamaño micra resultado de la disolución de su superficie. Los cristales afectados por este proceso muestran una composición diferente a la teórica, y además, durante la micritización se produce un enriquecimiento en isótopos pesados, este enriquecimiento se puede explicar por la mayor movilidad del isótopo ligero, que sería más fácilmente extraído durante la disolución.

No se han encontrado estructuras orgánicas por lo que se ha interpretado este proceso como inorgánico. Las bandas micritizadas dentro de los espeleotemas permiten conocer las paradas en el crecimiento y podrían estar relacionadas con etapas de mayor pluviosidad.

En el caso de los espeleotemas de la Cueva de Basajaún Etxea parece que el proceso de micritización no afecta a las superficies, sino al interior y por lo tanto no podría ser debida a condensación sobre la superficie. La posición de las zonas micritizadas está siempre relacionada con discontinuidades, esto se podría explicar debido a la entrada de aguas subsaturadas después de la formación del espeleotema. El agua fluiría a través de las discontinuidades micritizando el espeleotema desde el interior.

La transformación de aragonito en calcita se puede distinguir a simple vista por la pérdida de brillo y por el engrosamiento de las fibras de aragonito. Sin embargo estos rasgos los puede causar también la dolomitización. El estudio petrográfico de la transformación permite reconocer dos texturas, la primera de ellas es un mosaico de grandes cristales subhedrales de calcita con relictos de aragonito. La otra textura común de la calcita neomórfica es la heredada del aragonito al que reemplazan, en este caso los cristales de calcita adoptan la orientación de las fibras de aragonito, dando lugar a grandes cristales alargados con extinción ondulante. Mediante SEM se pueden llegar a reconocer distintos estadios de la transformación. El proceso comienza con la cementación de la porosidad existente entre las fibras de aragonito por cristales de calcita, que según van creciendo engloban y transforman a las fibras de aragonito.

Los análisis isotópicos realizados muestran que los cristales de calcita con rasgos de inversión tienen unos valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ que son intermedios entre las señales isotópicas de los cristales neomórficos de calcita y del aragonito inicial preservado en los relictos. En el caso de las muestras que solo conservan relictos texturales, es decir, aquellas cuya mineralogía es 100% calcita, presentan

una señal isotópica del $\delta^{18}\text{O}$ igual a la de las calcitas primarias, en cuanto al $\delta^{13}\text{C}$, las calcitas primarias tienen unos valores más ligeros que las neomórficas.

De forma específica hemos intentado conocer el origen de las variaciones de color de los espeleotemas de la Cueva de Basajaún Etxea, para ello se han analizado tres muestras con colores verdes y rosas. Los contenidos en Cu de las tres muestras analizadas no presentan variaciones significativas. Dentro de la misma muestra, las diferentes texturas tienen diferente color, sin embargo también presentan valores parecidos de Cu, no habiendo cambios significativos que puedan explicar el cambio de color de una textura a otra, por lo tanto es probable que se deba a una característica cristalográfica y de orientación más que a la geoquímica. En la muestra rosa es la única en la que el Mn se encuentra en cantidades apreciables, y el contenido en Cu se encuentra en los mismos rangos que las muestras verdes, por lo tanto se interpreta que el Mn es el catión responsable del color rosa y el efecto del Cu queda enmascarado por el Mn, incluso aunque su concentración sea mucho menor que la del Cu.

Las dataciones de las muestras de la Cueva de Castañar sitúan la formación de espeleotemas entre los 40 y los 460 ka, pero no de forma seguida. Los datos obtenidos indican que tanto la calcita como el aragonito se formaron en estadios cálidos interglaciales.

Se ha intentado conocer la tasa de crecimiento de los espeleotemas. A partir del espeleotema BLA-MM-11, se ha obtenido una tasa de 0,025 mm/año, siendo esta tasa relativamente lenta. Esto es debido a que dentro de los 6453 años que están representados entre los dos puntos datados en el espeleotema, se produjo tanto el crecimiento normal de los minerales como la posterior transformación del aragonito en calcita.

Se han estudiado específicamente las anomalías obtenidas en las edades medidas en las muestras de la Cueva de Castañar. La primera de ellas provoca que la edad sea mayor de lo esperado, por lo tanto ha debido haber una salida de U del sistema. Por el tipo de espeleotema en el que se ha encontrado esta anomalía probablemente se ha producido por el lixiviado del U (*U-leaching*). En el segundo caso, la edad obtenida es menor que la esperada y, por lo tanto, ha debido haber una entrada de U al sistema. Esta entrada se produjo probablemente por precipitación de calcita posterior a la formación del espeleotema, como indican los rasgos de neomorfismo encontrados en la zona en la que se encuentra la anomalía.

Por último y a modo de conclusión final señalaremos que los cambios diagenéticos que tienen lugar en los espeleotemas pueden borrar la mineralogía, textura y señales geoquímicas iniciales de los espeleotemas y, por lo tanto, anular su validez directa como archivos paleoambientales. A pesar de que estos cambios pueden ser detectados mediante técnicas petrográficas comunes, son frecuentemente omitidos en los estudios paleoclimáticos realizados a partir de carbonatos continentales.

En definitiva, el trabajo realizado ha permitido:

1. Caracterizar petrográfica y geoquímicamente los espeleotemas primarios de ambas cuevas.
2. Establecer los cambios mineralógicos, texturales y geoquímicos que se producen como resultado de los procesos diagenéticos que sufren los espeleotemas.
3. Determinar los elementos que pueden dar lugar a los distintos colores de los espeleotemas.
4. Las dataciones obtenidas indican un crecimiento preferente de los espeleotemas en los estadios interglaciales. También han permitido calcular la tasa de crecimiento y explicar las causas que dan lugar a las dataciones anómalas.

7.2. IMPORTANCIA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Las conclusiones que se extraen de esta Tesis Doctoral subrayan la importancia de los estudios petrológicos y geoquímicos en espeleotemas. Creemos que el trabajo llevado a cabo supone un avance en:

1. El mejor conocimiento de los procesos de diagénesis meteórica en ambientes kársticos. Algunos de los procesos descritos en esta memoria tienen cierta similitud con procesos producidos en ambientes marinos. En las cuevas estudiadas estos procesos son esencialmente de origen inorgánico y están favorecidos por la inestabilidad de los minerales iniciales.
2. La utilización adecuada de los espeleotemas como archivos paleoambientales, tanto para dataciones como para determinar cambios climáticos. Es común que los espeleotemas se analicen isotópicamente y elementalmente sin tener en cuenta sus características petrológicas. Ese aspecto es crucial, pues los procesos diagenéticos hacen variar las señales geoquímicas que se utilizan como indicadores paleoambientales. Esto no invalida a los espeleotemas como registros ambientales, pero hay que saber si las señales obtenidas corresponden al momento de su formación, de su transformación o a una mezcla de ambas.
3. El mejor conocimiento y gestión de las cuevas como un elemento importante de la geodiversidad, especialmente cuevas como las estudiadas, en las que espeleotemas son muy frágiles y más inestables mineralógicamente.

7.3. FUTUROS ESTUDIOS

Las conclusiones son aplicables a cualquier estudio que utilice espeleotemas como material. Sin embargo, sería más útil si se separasen los espeleotemas por tipos, ya que las señales isotópicas y la incorporación de elementos también dependen del tipo de espeleotema. En esta línea pensamos seguir trabajando.

Las transformaciones calcita-calcita y aragonito-aragonito son comunes en la naturaleza, y por lo tanto es muy probable que ocurran en espeleotemas. Los rasgos que permiten distinguir estos procesos no son fáciles de distinguir, y hay pocos estudios al respecto, sin embargo, dado que los procesos diagenéticos alteran las señales geoquímicas, es necesario desarrollar las herramientas para diferenciar estos procesos.

Los procesos de recristalización isotérmica (*Ostwald ripening*), que consisten en la reordenación de cristales pequeños en mayores, son comunes en espeleotemas y tobas. En este sentido, la caracterización geoquímica de las texturas iniciales y finales podría ayudar a comprender los mecanismos de incorporación y movimiento de los elementos durante el crecimiento cristalino.

Siguiendo con esta idea, la realización de análisis geoquímicos más detallados de los espeleotemas ya estudiados, utilizando técnicas como ICP-MS, espectroscopía raman, sincrotrón, nanoSIMS o catodoluminiscencia, para comprobar cómo se mueven y dónde se acumulan preferentemente los elementos durante la diagénesis.

La comparación con otros ambientes en los que también los precipitados iniciales de aragonito se transforman en calcita, como los travertinos, es otro de los objetivos que pensamos desarrollar en los próximos años.

Conclusions

This dissertation has focused mainly on the study of aragonitic speleothem formations and the diagenetic processes that affect them. Two caves have been studied, Castañar Cave (Cáceres) and Basajaún Etxea Cave (Navarra).

Castañar Cave developed in the dolostones of the Ibor Group (Ediacaran) formed by an alternation of shales, sandstones and dolomites with interbedded greywackes and magnesites. The cave is located in the NE flank of the Ibor Anticline (southeastern sector of the Central Iberian Zone). It is a subhorizontal maze cave system hanging above the Ibor River. Its annual average temperature is 17°C, the average CO₂ concentration is 3.680 ppm and the relative humidity is near 100%.

In general, the speleothems from Castañar Cave can be grouped into massive and branching, which also coincided roughly with the mineralogy, being the aragonitic speleothems typically branchy and calcite ones massive. They also show very different morphologies: frostwork, anthodites, helictites, stalactites, stalagmites, columns, draperies, flowstones, coralloids, crusts, gourds, rafts and moonmilk.

Basajaun Etxea Cave is located in the Alduides-Quinto Real Massif, of Paleozoic age, located in the western Pyrenees. It developed in dolomitic and magnesian levels interbedded between shales and sandstones of Carboniferous age. Basajaun Etxea Cave is a subhorizontal cavity. The temperature inside the cave is about 8°C, and remains constant throughout the year, the relative humidity is around 99%. One of the most striking features of this cave is the presence of turquoise speleothems. These are mostly eccentric speleothems, stalactites, soda-straw, stalagmites, columns and flowstones.

Both caves have common characteristics, the speleothems contain aragonite and calcite and the diagenetic processes that affect them are similar. The formation mechanisms of these speleothems are varied, the most delicate like frostwork or anthodites form by capillarity and evaporation, while the most massive form by dripping waters.

The precipitation of speleothems in caves can be seen in itself as a process of cementation in a megapore. The main diagenetic processes speleothems found in both Castañar and Basajaún Etxea Caves are micritization, inversion, dissolution and dolomitization.

The micritization can be distinguished by the presence of a matt and powdery material formed by crystals of less than 4 microns. This material may be distributed in bands alternating with bands of fresh crystals or it can be found in scattered patches. The mineralogy of this micrite can be aragonite or calcite depending on the mineral that is affected by the process. The Sr content in the aragonitic micrite is higher than in the initial crystals, and the mean isotopic $\delta^{13}\text{C}$ is -7,63, whereas the original aragonite present values of -8,66. The bands of micritized calcite have 1,2 times more Mg than the non micritized bands in the same crystal. The isotopic values show no significant variations with respect to the initial calcite.

In caves, these micritization processes are explained as crystal growth stops (hiatus) during which the humidity condenses over the speleothems. The condensation of warm moist air on cold surfaces creates a film of water that is in equilibrium with the partial pressure of CO_2 in the atmosphere of the cave. This film is acidic, therefore it causes the dissolution of the crystals. This process occurs on the surfaces and the resulting micrite layer reproduces the morphology of the speleothem.

Micritization is an initial state of dissolution. In Castañar Cave, at the beginning of the dissolution, the crystal faces show small protuberances caused by the etching of the surface. This etching is followed by the formation of flakes or monticles about $10\text{ }\mu\text{m}$ that are finally detached from the background from which they are formed. The crystals affected by this process exhibit a different amount in Sr and Mg than the theoretical, and also during the process, an enrichment in the heavy isotopes, this enrichment can be explained by the higher mobility of the light isotope, which is more easily removed during dissolution. No organic structures have been found, so this process has been interpreted as inorganic. The micritized bands inside the speleothems represent growth stops and may be associated with periods of higher rainfall.

In the case of the speleothems in Basajaún Etxea Cave, it seems that the micritization process does affect the inner parts of the speleothems, and therefore could not be due to condensation on the surface. The micritized areas are related to discontinuities, this might be explained by the entry of undersaturated water after the formation of the speleothem. This water would flow through the speleothem micritizing it through the inner discontinuities.

The transformation of aragonite into calcite can be distinguished in hand sample by the loss of brightness and thickening of the aragonite fibers. But these features can also be caused by dolomitization. By the petrographic study of the transformation, two textures were recognized, the first is a mosaic of large subhedral calcite crystals with aragonite relics. The other common neomorphic calcite texture is inherited from the aragonite which is being replaced, in this case the calcite crystals follow the orientation of the aragonite fibers, resulting in large elongated crystals with undulating extinction. Through SEM, different stages of the transformation can be observed. The process begins with the cementation of the porosity between the aragonite fibers by calcite crystals, which, as they grow, comprise and transform the aragonite fibers.

The isotopic analyses performed show that the calcite crystals with neomorphic features have isotopic values of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ that are intermediate between the isotopic signals of the neomorphic crystals of calcite and of the original aragonite relics preserved. The samples that retained only textural relics, those whose mineralogy is 100% calcite, exhibit an isotope $\delta^{18}\text{O}$ signal equal to that of the primary calcite. The $\delta^{13}\text{C}$ is heavier in the neomorphic calcites than in the primary ones.

Specifically we tried to know the origin of the color variations in the speleothems of Basajaún Etxea Cave. For this we have analyzed three samples with green and pink colors. The Cu content of the three samples analyzed did not show significant variations. Within the same sample, different textures have different color, but also have similar values of Cu, being no significant changes that could explain the change in color of a texture to another, it is likely to be due to the crystallographic orientation more than to the geochemistry. The pink sample is the only one in which Mn appears in appreciable amounts. The Cu content is in the same ranges than in the green samples, therefore it is interpreted that Mn is the cation that gives the pink shade and masks the Cu effect even though their concentration is much lower than that of Cu.

The dating of the Castañar Cave speleothems shows that the precipitation took place between 40 and 460 ka, but not continuously. The periods of formation determine that both calcite and aragonite formed in warm interglacial stages.

An attempt was made to determine the rate of growth of speleothems. From speleothem BLA-MM-11, a rate of 0,025 mm/year was obtained, a relatively slow rate. This is because within the 6453 years that are represented between the two dated points in the speleothem, it happened both the normal growth of the minerals and the subsequent transformation of aragonite into calcite.

The anomalies obtained in the measured samples of Castañar Cave have been specifically studied. The first one causes a greater age than expected, therefore it had to have a U output from the system. This anomaly has probably been produced by the leaching of U in the tip of the stalagmite due to the dripping water. In the second case, the age obtained is lower than expected and, therefore, has had to have an input U to the system. This input is produced by the precipitation of calcite probably after the formation of the speleothem, as indicated by the neomorphic features found in the area in which the inverted age appears.

The diagenetic changes that occur in speleothems can change the mineralogy, texture and geochemical signals of the initial speleothem and thus nullify its validity as paleoenvironmental archives. Although these changes can be detected by common petrographic techniques, they are often omitted in paleoclimatic studies from continental carbonates.

In short, the work has enabled:

1. The petrographic and geochemically characterization of the primary speleothems from both caves.
2. To establish the mineralogical, textural and geochemical changes that occur as a result of the diagenetic processes experienced by speleothems.
3. To determine the elements that imprint the different colors in speleothems.
4. To determine that the ages obtained indicate a preferential growth of speleothems in the interglacial stages. To calculate the growth rate and to explain the causes that lead to the anomalous dating.

7.2. RELEVANCE OF THE RESULTS

The conclusions drawn from this Thesis highlight the importance of petrological and geochemical studies in speleothems. We believe that the work done is an improvement in:

1. A better understanding of the processes of meteoric diagenesis in karstic environments. Some of the processes described herein show similarities with processes in marine environments. In the studied caves, these processes are essentially inorganic and are favored by the instability of the initial mineralogy.
2. The appropriate use of the speleothems as palaeoenvironmental proxies, both for dating and to determine climate changes. It is common that speleothems are collected and drilled for isotope and elemental records regardless petrological characteristics. This is crucial, since the diagenetic processes vary the geochemical signals that are used as paleoenvironmental indicators. This does not invalidate the speleothems as environmental records, but it is important to know if the data obtained corresponds to the time of formation, transformation or a mixture of both.
3. A better understanding and management of caves as an important element of geodiversity, especially in caves, as those studied in this thesis, which speleothems are very fragile and mineralogically unstable.

7.3. FUTURE STUDIES

The conclusions of this dissertation are applicable to any study using speleothems as paleoclimatic proxies. However, it would be more applicable if the data from different types of speleothems is differentiated, since they are expected to have different primary signals both in elements and isotopes. We will keep working in this line.

Calcite to calcite and aragonite to aragonite transformations are common in nature, and therefore are very likely to occur in speleothems. The features to distinguish these processes are not easily recognizable, and there are few studies on the subject, however, since diagenetic processes alter the geochemical signals, it is necessary to differentiate them.

Isothermal recrystallization processes (Ostwald ripening), which consist of small crystals reordering to form bigger ones, are common in speleothems, tufas and travertines. In this sense, the geochemical characterization of the initial and final textures may help understand the mechanisms of incorporation and movement of elements during crystal growth.

Following this idea, conducting more detailed geochemical analysis of speleothems to determine how the elements move and where they preferentially accumulate during diagenesis, using techniques such as ICP-MS, NanoSIMS Raman spectroscopy, Synchrotron, or Cathodoluminescence, would be interesting.

The comparison with other environments where also initial aragonite precipitates and transform into calcite as in travertines, is another goal that we will develop in the future years.

Bibliografía

- Ábalos, B., Carreras, J., Druget, E., Escuder Viruete, J., Gómez Pugnaire, T., Lorenzo Álvarez, S., Quesada, C., Rodríguez-Fernández, L.R. y Gil-Ibarguchi, J.I. 2002. Variscan and Pre-Variscan Tectonics. En: *The Geology of Spain* (Wes Gibbison, Teresa Moreno eds.). The Geological Society of London. 155-183. Londres.
- Alexanderson, E.T. 1972. Micritization of carbonate particles: processes of precipitation and dissolution in modern shallow-marine sediments. *Universitet Uppsala, Geologiska Institut Bulletin*, 7: 201-236.
- Alonso-Zarza, A.M. y Martín-Pérez, A. 2008. Dolomite in caves: recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments. Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology*, 205: 160-164.
- Alonso-Zarza, A.M., Gil-Peña, I., Martínez-Flores, E. y Muñoz-Barco, P. 2005. La Cueva de Castañar. En: *Patrimonio geológico en Extremadura: geodiversidad y lugares de interés geológico* (P. Muñoz-Barco y E. Martínez-Flores eds.), pp. 98-111. Dirección General de Medio Ambiente, Consejería de Agricultura y Medio Ambiente. Junta de Extremadura, Mérida.
- Alonso-Zarza, A.M., Martín-Pérez, A., Martín-García, R., Gil-Peña, I., Meléndez, A., Martínez-Flores, E., Hellstrom, J. y Muñoz-Barco, P. 2011. Structural and host rock controls on the distribution, morphology and mineralogy of speleothems in the Castañar Cave (Spain). *Geological Magazine*, 148: 211-225.
- Álvarez Nava, H., García Casquero, J.L., Gil, A., Hernández Urroz, J., Lorenzo, S., López Díaz, F., Mira, M., Monteserín, V., Nozal, F., Pardo, M.V., Picart, J., Robles, R., Santamaría, J. y Solé, J. 1988. Unidades litoestratigráficas de los materiales precámbrico-cámbricos de la mitad suroriental de la Zona Centro-Ibérica. En: *II Congreso Geológico de España*, 1, pp. 19-22.

- Aquilano, D., Rubbo, M., Catti, M. y Pavese, A. 1997. Theoretical equilibrium and growth morphology of CaCO_3 polymorphs. I. Aragonite. *Journal of Crystal Growth*, 182: 168-184.
- Armenteros, I. 2010. Diagenesis of carbonates in continental settings. En: *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes*. (Alonso-Zarza y Tanner eds.). pp. 61-151. Elsevier.
- Assereto, R. y Folk, R.L. 1980. Diagenetic fabrics of aragonite, calcite, and dolomite in an ancient peritidal-spelean environment; Triassic Calcare rosso, Lombardia, Italy. *Journal of Sedimentary Research*, 50: 371-394.
- Auler, A.S. y Smart, P.L. 2004. Rates of condensation corrosion in speleothems of semi-arid northeastern Brazil. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*, 2: 1-2.
- Baker, G. y Frostick, A.C. 1947. Pisoliths and oololiths from some australian caves and mines. *Journal of Sedimentary Petrology*, 17: 39-67.
- Bar-Matthews, M. y Ayalon, A. 2011. Mid-Holocene climate variations revealed by high-resolution speleothem records from Soreq Cave, Israel and their correlation with cultural changes. *The Holocene*, 21: 163-171.
- Bar-Matthews, M., Matthews, A. y Ayalon, A. 1991. Environmental controls of speleothem mineralogy in a karstic dolomitic terrain (Soreq Cave, Israel). *Journal of Geology*, 99: 189-207.
- Barnolas, A. y Pujalte, V. 2004. La Cordillera Pirenaica. Definición, límites y división. En: *Geología de España* (Vera, Ed.). pp. 233-241. SGE-IGME, Madrid.
- Bathurst, R.G.C. 1976. Carbonate sediments and their diagenesis. *Developments in Sedimentology*, 12. Elsevier, Amsterdam, 658 pp.
- Bathurst, R.G.C. 1976. Carbonate sediments and their diagenesis. *Developments in Sedimentology*, 12. Elsevier, Amsterdam, 658 pp.
- Borsato, A., Frisia, S., Fairchild, I.J., Somogyi, A. and Susini, J. 2007. Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 1494-1512.
- Borsato, A., Quinif, Y., Bini, A. y Dublyansky, Y. 2003. Open-system alpine speleothems: implications for U-series dating and paleoclimate reconstructions. *Studi Trentini di Scienze Naturali: Acta Geologica*, 80: 71-83.

- Bosák, P., Bella, P., Cilek, V., Ford, D.C., Hercman, H., Kadlec, J., Osborne, A. y Pruner, P. 2005. Očhtiná Aragonite Cave (Slovakia): morphology, mineralogy and genesis. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*, 3: 1-16.
- Budd, D.A. 1988. Aragonite-to-calcite transformation during fresh-water diagenesis of carbonates; insights from pore-water chemistry. *Geological Society of America Bulletin*, 100: 1260-1270.
- Burley, S.D. y Worden, R.H. 2003. Sandstone diagenesis: recent and ancient. Reprint series of the International Association of Sedimentologists, 4. Blackwell Publishing, Massachusetts, 649 pp.
- Cabrol, P. 1978. Contribution a l'etude du concrecionnement carbonate des grottes du Sud de la France, morphologie, genese, diagenese, Université de Montpellier, Montpellier, 276 pp.
- Cabrol, P. y Coudray, J. 1982. Climatic fluctuations influence the genesis and diagenesis of carbonate speleothems in Southwestern France. *National Speleological Society Bulletin*, 44: 112-117.
- Cabrol., P. 1997. The Blue Cave, France. En: *Cave minerals of the world* (C. Hill y P. Forti eds). National Speleological Society, Huntsville. Pp. 312-16.
- Calvet, F. 1982. Constructive micrite envelope developed in vadose continental environment in Pleistocene eoliantes of Mallorca (Spain). *Acta Geológica Hispánica*, 17: 169-178.
- Carlson, W.D. 1983. The polymorphs of CaCO_3 and the aragonite-calcite transformation. En: *Carbonates: mineralogy and chemistry* (R.J. Reeder ed.), Reviews in Mineralogy, 11, pp. 191-225. Mineralogical Society of America, Washington.
- Cherdyntsev, V.V. 1971. Uranium 234. Israel Programme for Scientific Translations, Jerusalem.
- Clark, I.D. y Lauriol, B. 1992. Kinetic enrichment of stable isotopes in cryogenic calcites. *Chemical Geology*, 102: 217-228.
- Cortijo, I., Martí Mus, M., Jensen, S. y Palacios, T. 2010. A new species of Cloudina from the terminal Ediacaran of Spain. *Precambrian Research*, 176: 1-10.
- Cruz-Jr., F.W., Burns, S.J., Jercinovic, M., Karmann, I., Sharp, W.D. y Vuille, M. 2007. Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 2250-2263.

- Cruz-Jr., F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Cardoso, A.O., Ferrari, J.A., Silva-Dias, P.L. y Viana-Jr., O. 2005. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature*, 434: 63-66.
- Csoma, A.E., Goldstein, R.H. y Pomar, L. 2006. Pleistocene speleothems of Mallorca: implications for palaeoclimate and carbonate diagenesis in mixing zones. *Sedimentology*, 53: 213-236.
- Dabous, A. y Osmond, J. 2000. U/Th isotopic study of speleothems from the Wadi Sannur Cavern, Eastern Desert of Egypt. *Carbonates and Evaporites*, 15: 1-6.
- Davidson, S.C. y McKinstry, H.E. 1931. "Cave pearls," oolites, and isolated inclusions in veins. *Economic Geology*, 26: 289-294.
- de Choudens-Sánchez, V. y González, L.A. 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO_3 saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *Journal of Sedimentary Research*, 79: 363-376.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. 1992. An introduction to the rock-forming minerals. Longman, Essex, 696 pp.
- Dodd, J.R. 1966. Processes of conversion of aragonite to calcite with examples from the Cretaceous of Texas. *Journal of Sedimentary Petrology*, 36: 733-741.
- Dorale, J.A., Edwards, R.L. y Onac, B.P. 2002. Stable isotopes as environmental indicators in speleothems. In: *Karst processes and the Carbon Cycle*. Final report of IGCP379 (Y. Daoxian y Z. Cheng eds.), pp. 107-120, Beijing.
- Dorale, J.A., González, L.A., Reagan, M.K., Pickett, D.A., Murrell, M.T. y Baker, R.G. 1992. A high-resolution record of Holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science*, 258: 1626-1630.
- Dreybrodt, W., Gabrovsek, F. y Perne, M. 2005. Condensation corrosion: a theoretical approach. *Acta Carsologica*, 34: 317-348.
- Dublyansky, V.N. y Dublyansky, Y.V. 1998. The problem of condensation in karst studies. *Journal of Cave and Karst Studies*, 60: 3-17.
- Duplessy, J.C., Labeyrie, J., Lalou, C. y Nguyen, H.V. 1970. Continental climatic variations between 130,000 and 90,000 years BP. *Nature*, 226: 631-633.
- Edwards, H.M. 1932. The growth of stalagmites. *Science*, 76: 367-368.
- Ellis, R.W. 1931. Concerning the rate of formation of stalactites. *Science*, 73: 67-68.

- Eraso, A. 1977. Ionic Migrations in karstic environments. Proceedings of the 7th International Speleological Congress, Sheffield, Inglaterra. Pp. 170-175.
- Esteban, M. y Klappa, C.F. 1983. Subaerial exposure environments. In: Carbonate Depositional Environments (P.A. Scholle, D.G. Bebout y C.H. Moore eds.), 33, pp. 1-96. American Association of Petroleum Geologists Memoir, Tulsa, Oklahoma.
- Fairchild, I.J., Baker, A., Borsato, A., Frisia, S., Hinton, R.W., McDermott, F. y Tooth, A.F. 2001. Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society of London*, 158: 831-841.
- Fairchild, I.J., Smith, C.L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., Matthey, D., McDermott, F. y E.I.M.F. 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*, 75: 105– 153.
- Fensterer, C. 2010. Holocene Caribbean Climate Variability reconstructed from Speleothems from Western Cuba. PhD Thesis, Ruperto-Carola University of Heidelberg, Heidelberg, 171 pp.
- Fensterer, C., Scholz, D., Hoffmann, D., Mangini, A. y Pajón, J.M. 2010. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating of a late Holocene low uranium speleothem from Cuba. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 9 012015.
- Finch, A.A., Shaw, P.A., Holmgren, K. y Lee-Thorp, J. 2003. Corroborated rainfall records from aragonitic stalagmites. *Earth and Planetary Science Letters*, 215: 265-273.
- Finch, A.A., Shaw, P.A., Weedon, G.P. y Holmgren, K. 2001. Trace element variation in speleothem aragonite: potential for palaeoenvironmental reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 186: 255-267.
- Fishbeck, R. y Muller, G. 1971. Monohydrocalcite, hydromagnesite, nesquehonite, dolomite, aragonite and calcite in speleothems of the Frankische Schweiz, Western Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 33: 87-92.
- Folk, R.L. 1965. Some aspects of recrystallization in ancient limestones. In: Dolomitization and Limestone Diagenesis. A Symposium (L.C. Pray y R.C. Murray eds.), 13, pp. 14-48. SEMP Special Paper, Tulsa, Oklahoma.
- Folk, R.L. 1974. The natural history of crystalline calcium carbonate effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44: 40-53.
- Folk, R.L. y Assereto, R. 1976. Comparative fabrics of length-slow and length-fast calcite and calcitized aragonite in a Holocene speleothem, Carlsbad Caverns, New Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology*, 46: 486-496.

- Ford, D.C. y Williams, P.W. 2007. Karst geomorphology and hydrology. Wiley, Chichester, 562 pp.
- Frank, N., Braum, M., Hambach, U., Mangini, A. y Wagner, G. 2000. Warm Period Growth of Travertine during the Last Interglaciation in Southern Germany. *Quaternary Research* 38-48.
- Frisia, S., Borsato, A. 2010. Karst. En: *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes*. (Alonso-Zarza y Tanner eds.). pp. 269–318. Elsevier.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J. y McDermott, F. 2000. Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and Southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research*, 70: 1183-1196.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., McDermott, F. y Selmo, E.M. 2002. Aragonite-Calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics, and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, 72: 687-699.
- Gascoyne, M. 1992. Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews*, 11: 609-632.
- Gascoyne, M., Ford, D.C. y Schwarcz, H.P. 1978. Uranium series dating and stable isotope studies of speleothems. Part 1: Theory and techniques. In: *Transactions British Cave Research Association*, 5, pp. 91-112 Buxton.
- Gascoyne, M., Schwarcz, H.P. y Ford, D.C. 1980. A palaeotemperature record for the mid-Wisconsin in Vancouver Island. *Nature*, 285: 474-476.
- Goede, A. 1994. Continuous early last glacial palaeoenvironmental record from a tasmanian speleothem based on stable isotope and minor element variations. *Quaternary Science Reviews*, 13: 283-291.
- Goede, A., McDermott, F., Hawkesworth, C., Webb, J. y Finlayson, B. 1996. Evidence of a Younger Dryas and Neoglacial cooling in a Late Quaternary palaeotemperature record from a speleothem in eastern Victoria, Australia. *Journal of Quaternary Science*, 11: 1-7.
- Goede, A., Veeh, H.H. y Ayliffe, L.K. 1990. Late Quaternary palaeotemperature records for two tasmanian speleothems. *Australian Journal of Earth Sciences*, 37: 267-278.
- González, L.A. y Gómez, R. 2002. High resolution speleothem paleoclimatology of Northern Venezuela: a progress report. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Espeleología*, 36: 27-29.

- González, L.A. y Lohmann, K.C. 1987. Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico. In: *Paleokarst* (N.P. James y P.W. Choquette eds.), pp. 81-101. Springer-Verlag, New York.
- Griffiths, M.L., Drysdale, R.N., Gagan, M.K., Frisia, S., Zhao, J.-x., Ayliffe, L.K., Hantoro, W.S., Hellstrom, J.C., Fischer, M.J., Feng, Y.-X. y Suwargadi, B.W. 2010. Evidence for Holocene changes in Australian-Indonesian monsoon rainfall from stalagmite trace element and stable isotope ratios. *Earth and Planetary Science Letters*, 292: 27-38.
- Gutjahr, A., Dabringhaus, H. y Lacmann, R. 1996a. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO_3 polymorphs calcite and aragonite I. Growth and dissolution rates in water. *Journal of Crystal Growth*, 158: 296-309.
- Gutjahr, A., Dabringhaus, H. y Lacmann, R. 1996b. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO_3 polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates. *Journal of Crystal Growth*, 158: 310-315.
- Harmon, R.S., Thompson, P., Schwarcz, H.P. y Ford, D.C. 1978. Late Pleistocene paleoclimates of North America as inferred from stable isotope studies of speleothems. *Quaternary Research*, 9: 54-70.
- Haug, G.H., Hughen, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C. y Röhl, U. 2001. Southward Migration of the Intertropical Convergence Zone Through the Holocene. *Science*, 293: 1304-1308.
- Hellstrom, J. 2003. Rapid and accurate U/Th dating using parallel ion-counting multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18: 1346-1351.
- Hendy, C.H. y Wilson, A.T. 1968. Palaeoclimatic data from speleothems. *Nature*, 219: 48-51.
- Hill, C.A. y Forti, P. 1997. *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, Huntsville, 463 pp.
- Hoefs, J. 2009. *Stable isotope geochemistry*. Springer, Berlín, 201 pp.
- Holmgren, K., Karlén, W. y Shaw, P.A. 1995. Paleoclimatic significance of the stable isotopic composition and petrology of a Late Pleistocene stalagmite from Botswana. *Quaternary Research*, 43: 320-328.
- Hopley, P.J., Marshall, J.D. y Lathan, A.G. 2009. Speleothem preservation and diagenesis in South African hominin sites: implications for paleoenvironments and geochronology. *Geoarchaeology: An International Journal*, 24: 519-547.

- Hoyos, M., Soler, V., Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S. y Sanz-Rubio, E. 1998. Microclimatic characterization of a karstic cave: human impact on microenvironmental parameters of a prehistoric rock art cave (Candamo Cave, northern Spain). *Environmental Geology*, 33: 231-242.
- Hurlbut, C.S.J. (1970), *Minerals and Man*, Random House, New York.
- IGME. 1975. Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja 90 (Sumbilla). IGME, Madrid.
- IGME. 1978. Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja 115 (Gulina). IGME, Madrid.
- IGME. 1984. Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja 681 (Castañar de Ibor). IGME, Madrid.
- IUGS. 2010. Global chronostratigraphical correlation table for the last 2.7 million years.
- IUGS. 2011. Regional chronostratigraphical correlation table for the last 270,000 years Europe north of the Mediterranean.
- James, J.M. 1997. Minor, trace, and ultra trace constituents of speleothems.
- James, N.P. y Choquette, P.W. 1990. Limestones - the meteoric diagenetic environment. In: *Diagenesis* (I.A. McIlreath y D.W. Morrow eds.), pp. 35-73. Geological Association of Canada, Ottawa.
- Jarosewich, E.J., Nelen, J.A., y Norberg, J.A. 1980. Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostandards Newsletter*, 4: 43-47.
- Johnston Jr., W.D. 1930. The rate of growth of stalactites. *Science*, 72: 298-299.
- Jones, B. 1988. Calcite rafts, peloids, and micrite in cave deposits from Cayman Brac, British West Indies. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 26: 654-664.
- Jones, B. 2010. Speleothems in a wave-cut notch, Cayman Brac, British West Indies: The integrated product of subaerial precipitation, dissolution, and microbes. *Sedimentary Geology*, 232: 15-34.
- Jones, B. y Kahle, C.F. 1995. Origin of endogenetic micrite in karst terrains: a case study from the Cayman Islands. *Journal of Sedimentary Research*, A65: 283-293.
- Kaufman, A., Wasserburg, G.J., Porcelli, D., Bar-Matthews, M., Ayalon, A. y Halicz, L. 1998. U-Th isotope systematics from the Soreq cave, Israel and climatic correlations. *Earth and Planetary Science Letters*, 156: 141-155.
- Kaufmann, G. 2003. Stalagmite growth and palaeo-climate: the numerical perspective. *Earth and Planetary Science Letters*, 214: 251-266.

- Keller, W.D. 1937. "Cave Pearls" in a cave near Columbia, Missouri. *Journal of Sedimentary Petrology*, 7: 108-109.
- Kendall, A.C. y Broughton, P.L. 1977. Calcite and aragonite fabrics, Carlsbad Caverns: by R. L. Folk y Riccardo Assereto, *Jour. Sed. Petrology*, V. 46, P. 486-496: Discussion. *Journal of Sedimentary Petrology*, 47.
- Kendall, A.C. y Broughton, P.L. 1978. Origin of fabrics in speleothems composed of columnar calcite crystals. *Journal of Sedimentary Petrology*, 48: 519-538.
- Klimchouk, A.B. 2009. Morphogenesis of hypogenic caves. *Geomorphology*, 106: 100-117.
- Lacelle, D., Lauriol, B., Clark, I.D. 2009. Formation of seasonal cave ice and associated cryogenic carbonates in Caverne de l'Ours, Québec, Canada. Kinetic isotope effects and pseudo-biogenic crystal structures. *Journal of Cave and Karst Studies*, 71: 48-62.
- Lario, J., Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., Taborda, M. y Soler, V. 2006. High ^{222}Rn levels in a show cave (Castañar de Ibor, Spain): Proposal and application of management measures to minimize the effects on guides and visitors. *Atmospheric Environment*, 40: 7395-7400.
- Lauritzen, S.-E. y Lundberg, J. 1999. Speleothems and climate: a special issue of *The Holocene*. *The Holocene*, 9: 643-647.
- López-Acevedo Cornejo, V. 1976. Estudio mineralógico de los productos de alteración de calcopirita y condiciones de estabilidad en medio kárstico., Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Luetscher, M., Hoffmann, D.L., Frisia, S. y Spötl, C. 2011. Holocene glacier history from alpine speleothems, Milchbach cave, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, 302: 95-106.
- Maliva, R.G. 1998. Skeletal aragonite neomorphism - quantitative modelling of a two-water diagenetic system. *Sedimentary Geology*, 121: 179-190.
- Maliva, R.G., Missimer, T.M. y Dickson, J.A.D. 2000. Skeletal aragonite neomorphism in Plio-Pleistocene sandy limestones and sandstones, Hollywood, Florida, USA. *Sedimentary Geology*, 136: 147-154.
- Martel, E.A. 1894. Sur la température des cavernes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 118: 615-617.
- Martel, E.A. 1896. Sur les siphons des sources et des rivières souterraines. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 122: 1147-1150.

- Martel, E.A. 1897 a. Sur l'hydrographie souterraine et les chouruns du Dévoluy (Hautes-Alpes). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 124: 1170-1173.
- Martel, E.A. 1897 b. Sur la contamination de la source de Sauve (Gard). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 125: 897-900.
- Martín Pérez, A. 2012. Formación de dolomita y otros carbonatos magnésicos en condiciones de exposición subaérea. La Cueva de Castañar de Ibor (Cáceres), Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 242 pp.
- Martín-Chivelet, J., Muñoz-García, M.B., Edwards, R.L., Turrero, M.J. y Ortega, A.I. 2011. Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000 yr BP, based on $\delta^{13}\text{C}$ of speleothems. *Global and Planetary Change*, 77: 1-12.
- Martín-García, R., Alonso-Zarza, A.M. y Martín-Pérez, A. 2009. Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: Evidences from Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology*, 221: 141-149.
- Martín-García, R., Martín-Pérez, A. y Alonso-Zarza, A.M. 2011. Weathering of host rock and corrosion over speleothems in Castañar cave, Spain: an example of a complex meteoric environment. *Carbonates and Evaporites*, 26: 83-94.
- Martín-Pérez, A., Martín-García, R. y Alonso-Zarza, A.M. 2012. Diagenesis of a drapery speleothem from Castañar Cave: from dissolution to dolomitization. *International Journal of Speleology*, 41: 251-266
- Martín-Pérez, A., Martín-García, R., Alonso-Zarza, A.M. y Herrero, M.J. 2010. Features and origin of red clays in Castañar Cave: a touch of colour. In: *Advances in research in karst media* (B. Andreo, F. Carrasco, J.J. Durán y J.W. LaMoreaux eds.), 515-520. Springer, Berlin.
- Mazzullo, S.J. 1980. Calcite pseudospar replacive of marine acicular aragonite, and implications for aragonite cement diagenesis. *Journal of Sedimentary Research*, 50: 409-422.
- McDermott, F. 2004. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews*, 23: 901-918.
- McIlreath, I.A. y eds, D.W.M. 1990. Diagenesis. *Geoscience Canada Reprint Series*, 4. Geological Association of Canada, Newfoundland, 338 pp.
- McMillan, E.A., Fairchild, I.J., Frisia, S., Borsato, A. y McDermott, F. 2005. Annual trace element cycles in calcite–aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200–1100 yr BP. *Journal of Quaternary Science*, 20: 423-433.

- Moore, C.H. 1989. Carbonate diagenesis and porosity. *Developments in Sedimentology*, 46. Elsevier, Amsterdam, 338 pp.
- Moore, G. W. 1961. Dolomite speleothems. *National Speleological Society News*, 19: 82.
- Moreno, A., Stoll, H.M., Jiménez-Sánchez, M., Cacho, I., Valero-Garcés, B., Ito, E. y Edwards, L.R. 2010. A speleothem record of glacial (25-11.6 kyr BP) rapid climatic changes from northern Iberian Peninsula. *Global and Planetary Change*, 71: 218-231.
- Morse, J.W. y Mackenzie, F.T. 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. *Developments in sedimentology*, 48. Elsevier, Amsterdam, 707 pp.
- Muñoz García, M.B. 2007. Los espeleotemas holocenos y pleistocenos de la Cueva del Cobre (Sierra de Peña Labra, Palencia) como indicadores de variabilidad climática. PhD Thesis, Universidad Complutense de Madrid-CSIC, Madrid, 308 pp.
- Muñoz-Barco, P., Alonso-Zarza, A.M., Sánchez-Moral, S., Martínez-Flores, E., Cuezva, S., Gil-Peña, I., Lario, J. y Martín-Pérez, A. 2006. Los estudios científicos como herramienta para la conservación y gestión del Monumento Natural Cueva de Castañar (Extremadura). *Trabajos de Geología, Universidad de Oviedo*, 26: 169-179.
- Muñoz-García, M.B., Martín-Chivelet, J., Rossi, C., Ford, D.C. y Schwarcz, H.P. 2007. Chronology of Termination II and the Last Interglacial Period in North Spain based on stable isotope records of stalagmites from Cueva del Cobre (Palencia). *Journal of Iberian Geology*, 33: 17-30.
- Musgrove, M., Banner, J.L., Mack, L.E., Combs, D.M., James, E.W., Cheng, H. y Edwards, R.L. 2001. Geochronology of late Pleistocene to Holocene speleothems from central Texas: implications for regional paleoclimate. *Geological Society of America Bulletin*, 113: 1532-1543.
- Neugebauer, J. 1978. Micritization of crinoids by diagenetic dissolution. *Sedimentology*, 25: 267-283.
- Ninyerola, M., Pons, X. y Roure, J. M., (2005). *Atlas Climático Digital de la Península Ibérica. Metodología y aplicaciones en bioclimatología y geobotánica*. Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra.
- Olmedo, F., Yusta, I., Pesquera, A. y Velasco, F. 1992. El yacimiento de magnesitas de Eugui (Navarra). En: *Recursos Minerales de España*. (J. García Guinea y J. Martínez Frías eds.). CSIC, Madrid. Pp. 637-646.
- Onac, B.P. 2005. Minerals. In: *Encyclopedia of caves* (D.C. Culver y W. White, B. eds.), pp. 371-378. Elsevier Academic Press, London.

- Palacios Medrano, T. 2005. Geología Histórica de Extremadura. En: Patrimonio Geológico de Extremadura (P. Muñoz Barco y E. Martínez Flores eds.). Consejería de Industria, Energía y Medio Ambiente. Junta de Extremadura, 35-69.
- Palmer, A.N. 2007. Cave Geology. Cave Books, Ohio, 454 pp.
- Palmer, A.N. y Palmer, M.V. 2003. Geochemistry of capillary seepage in Mammoth Cave. *Acta Carsologica*, 30: 14-32.
- Perdikouri, C., Kasiopas, A., Geisler, T., Schmidt, B.C. y Putnis, A. 2011. Experimental study of the aragonite to calcite transition in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 6211-6224.
- Perdikouri, C., Kasiopas, A., Putnis, C.V. y Putnis, A. 2008. The effect of fluid composition on the mechanism of the aragonite to calcite transition. *Mineralogical Magazine*, 72: 111-114.
- Pérez-Estaún, A., Bea, F., Bastida, F., Marcos, A., Martínez Catalán, J. R., Martínez Poyato, D., Arenas, R., Díaz García, F., Azor, A., Simancas, J. F. y González Lodeiro, F. 2004. Macizo Ibérico. La cordillera varisca europea. En: *Geología de España* (Vera, Ed.). pp. 21-25. SGE-IGME, Madrid.
- Perry, C.T. 1999. Biofilm-related calcification, sediment trapping and constructive micrite envelopes: a criterion for the recognition of ancient grass-bed environments? *Sedimentology*, 46: 33-45.
- Pingitore, N.E. 1976. Vadose and phreatic diagenesis; processes, products and their recognition in corals. *Journal of Sedimentary Petrology*, 46: 985-1006.
- Pond, A.W. 1945. Calcite oolites or "cave pearls" found in the "Cave of the Mounds". *Journal of Sedimentary Petrology*, 15: 55-58.
- Railsback, L.B., Sheen, S.-W., Rafter, M.A., Brook, G.A. y Kellogg, C. 1997. Diagenetic replacement of aragonite by aragonite in speleothems: criteria for its recognition from Botswana and Madagascar. *Spéléochronos*, 8: 3-11.
- Reid, R.P. y Macintyre, I.G. 1998. Carbonate recrystallization in shallow marine environments: A widespread diagenetic process forming micritized grains. *Journal of Sedimentary Research*, 68: 928-946 Part A.
- Richards, G. 1931. The growth of stalactites. *Science*, 73: 393.
- Roberts, M.S., Smart, P.L. y Baker, A. 1998. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 154: 237-246.

- Romanov, D., Kaufmann, G. y Dreybrodt, W. 2008a. Modeling stalagmite growth by first principles of chemistry and physics of calcite precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 423-437.
- Rowling, J. 2004. Cave Aragonites of New South Wales. Master of Science, The University of Sydney, Sydney, 330 pp.
- Sánchez-Moral, S., Cuezva, S., Lario, J. y Taborda-Duarte, M. 2006. Hydrochemistry of karstic waters in a low-energy cave (Castañar de Ibor, Spain). In: *Karst, cambio climático y aguas subterráneas* (J.J. Durán, B. Andreo y F. Carrasco eds.), *Hidrogeología y aguas subterráneas*, 18, pp. 339-347. IGME, Madrid.
- Sánchez-Moral, S., Soler, V., Cañaveras, J.C., Sanz-Rubio, E., Grieken, R.V. y Gysels, K. 1999. Inorganic deterioration affecting the Altamira Cave, N Spain: quantitative approach to wall-corrosion (solutional etching) processes induced by visitors. *The Science of the Total Environment*, 243/244: 67-84.
- Sandberg, P.A. y Hudson, J.D. 1983. Aragonite relic preservation in Jurassic calcite-replaced bivalves. *Sedimentology*, 30: 879-892.
- Sarbu, S.M. y Lascu, C. 1997. Condensation corrosion in Movile Cave, Romania. *Journal of Cave and Karst Studies*, 59: 99-102.
- Saylor, C.H. 1928. Calcite and Aragonite. *The Journal of Physical Chemistry*, 32: 1441-1460.
- Scholz, D. y Hoffmann, D. 2008. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating of fossil corals and speleothems. *Eiszeitalter und Gegenwart. Quaternary Science Journal*, 57: 52-76.
- Siegel, F.R. y Dort, W. 1966. Calcite-aragonite speleothems from a hand-dug cave in Northeast Kansas. *International Journal of Speleology*, 2: 165-169.
- Speer, J.A. 1983. Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates. In: *Carbonates: Mineralogy and chemistry* (Ed R.J. Reeder), *Reviews in Mineralogy*, 11, pp. 145-190. Mineralogical Society of America, Washington.
- Spötl, C. y Mangini, A. 2002. Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores. *Earth and Planetary Science Letters*, 203: 507-518.
- Spötl, C., Scholz, D. y Mangini, A. 2008. A terrestrial U/Th-dated stable isotope record of the Penultimate Interglacial. *Earth and Planetary Science Letters*, 276: 283-292.
- St Pierre, E., Zhao, J.-x. y Reed, E. 2009. Expanding the utility of Uranium-series dating of speleothems for archaeological and palaeontological applications. *Journal of Archaeological Science*, 36: 1416-1423.

- Tarhule-Lips, R.F.A. y Ford, D.C. 1998. Condensation corrosion in caves of Cayman Brac and Isla de Mona. *Journal of Cave and Karst Studies*, 60: 84-95.
- Tarutani, T., Clayton, R.N. y Mayeda, T.K. 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 987-996.
- Thompson, P., Schwarcz, H.P. y Ford, D.C. 1974. Continental Pleistocene climatic variations from speleothem age and isotopic data. *Science*, 184: 893-895.
- Thompson, P., Schwarcz, H.P. y Ford, D.C. 1976. Stable isotope geochemistry, geothermometry, and geochronology of speleothems from West Virginia. *Geological Society of America Bulletin*, 87: 1730-1738.
- Thraillkill, J. V. 1968. Dolomite cave deposits from Carlsbad Caverns. *Journal of Sedimentary Petrology*, 38: 41-145.
- Treble, P.C., Chappell, J., Gagan, M.K., McKeegan, K.D. y Harrison, T.M. 2005. In situ measurement of seasonal $\delta^{18}\text{O}$ variations and analysis of isotopic trends in a modern speleothem from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 233: 17-32.
- Treble, P.C., Schmitt, A.K., Edwards, R.L., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., Grove, M., Chen, H. y Wang, Y.J. 2007. High resolution SIMS $\delta^{18}\text{O}$ analyses of Hulu Cave speleothem at the time of Heinrich event 1. *Chemical Geology*, 238: 197-212.
- Tucker, M.E. y Wright, P.V. 2008. *Carbonate sedimentology*. Blackwell Publishing, Oxford, 496 pp.
- Turner, J.V. 1982. Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1183-1191.
- Turner, K. 2002. Chromophores producing blue speleothems at Cliefden, NSW. *Helictite*, 38: 3-6.
- Vaks, A., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Matthews, A., Frumkin, A., Dayan, U., Halicz, L., Almogi-Labin, A. y Schilman, B. 2006. Paleoclimate and location of the border between Mediterranean climate region and the Saharo-Arabian Desert as revealed by speleothems from the northern Negev Desert, Israel. *Earth and Planetary Science Letters*, 249: 384-399.
- Vaks, A., Bar-Matthews, M., Matthews, A., Ayalon, A. y Frumkin, A. 2010. Middle-Late Quaternary paleoclimate of northern margins of the Saharan-Arabian Desert: reconstruction from speleothems of Negev Desert, Israel. *Quaternary Science Reviews*, 29: 2647-2662.

- Vaks, A., Gutareva, O., Breitenbach, S., Avirmed, E., Osinzev, A., Mason, A. y Henderson, G. 2011. Siberian and Mongolian paleoclimate: New data from speleothems. *Geophysical Research Abstracts*, EGU 2011, 13: 4121.
- van Calsteren, P. y Thomas, L. 2006. Uranium-series dating in natural environment science. *Earth-Science Reviews*, 75: 155-175.
- Verheyden, S. 2004. Trace elements in speleothems: a short review of the state of the art. *International Journal of Speleology*, 33: 97-104.
- Verheyden, S. 2004. Trace elements in speleothems: a short review of the state of the art. *International Journal of Speleology*, 33: 97-104.
- Wassenburg, J.A., Immenhauser, A., Richter, D.K., Jochum, K.P., Fietzke, J., Deininger, M., Goos, M., Scholz, D. y Sabaoui, A. IN PRESS. Climate and cave control on Pleistocene/Holocene calcite-to-aragonite transitions in speleothems from Morocco: elemental and isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Weast, R.C. y Selby, S.M. (eds.). 1967. *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co., Ohio, USA.
- White, W.B. 1997. Color of speleothems. In: *Cave minerals of the world* (C. Hill y P. Forti eds.), pp. 239-244. National Speleological Society, Alabama.
- Winter, A., Miller, T., Kushnir, Y., Sinha, A., Timmermann, A., Jury, M.R., Gallup, C., Cheng, H. y Edwards, R.L. 2011. Evidence for 800 years of North Atlantic multi-decadal variability from a Puerto Rican speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 308: 23-28.
- Woo, K.S. y Choi, D.W. 2006. Calcitization of aragonite speleothems in limestone caves in Korea: Diagenetic process in a semiclosed system. En: *Perspectives on karst geomorphology, hydrology, and geochemistry. A tribute volume to Derek C. Ford y William B. White*. Geological Society of America Special Paper (R.S. Harmon y C. Wicks eds.), 404, pp. 297-306. Geological Society of America, Boulder, Colorado.
- Yusta, I., Castellano, A., Aranburu, A. y Velasco, F. 2009. Absorción de Metales en Espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday (Zarate-Alava). *Macla*, 11: 203-204.
- Yusta, I., Castellano, A., Aranburu, A. y Velasco, F. 2009. Los depósitos de Mn-Al-Fe de la cueva de Lazalday (Zarate, Alava): composición química y mineralogía. *Geogaceta*, 47: 31-34.
- Zhang, Y. y Dawe, R.A. 2000. Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology. *Chemical Geology*, 163: 129-138.

- Zhou G. T. y Zheng Y. F. (2001) Chemical synthesis of CaCO_3 minerals at low temperatures and implication for mechanism of polymorphic transition. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 176, 323–343
- Zhou, H., Chi, B., Lawrence, M., Zhao, J., Yan, J., Greig, A. y Feng, Y. 2007. High-resolution and precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare-earth elements in a stalagmite from Central China. *Quaternary Research*, 69: 438-446.
- Zupan-Hajna, N. 2003. Incomplete dissolution: weathering of cave walls and the production, transport and deposition of carbonate fines. *Carstologica*. ZRC SAZU, Ljubljana, 167 pp.